ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

105. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 10. August 1923

Printed in Germany

Inhalt.

Über das bei der Hydrolyse des Wismutchlorides entstehende heterogene Gleichgewicht.

Von

Karl Jellinek und Walther Kühn.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 23.)

A. Einleitung.

Die Trübung, welche salzsaure Wismutlösungen beim Verdünnen mit H_2O erfahren, ist eine dem Chemiker seit langem bekannte Reaktion. In genauer Weise versuchte diese mit dem Ausfallen eines Bodenkörpers verknüpfte Hydrolyse Wilhelm Ostwald[1]) in einer im Jahre 1875 erschienenen Arbeit zu untersuchen. Später hat dann W. Herz[2]) die Hydrolyse von $BiCl_3$ zu messen gesucht, jedoch hat er weder die Lösungskurven des ternären Systems Bi_2O_3, HCl, H_2O des genaueren aufgenommen, noch die Ionenkonzentrationen in der wässerigen Lösung genauer ermittelt und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Hydrolyse des $BiCl_3$ in befriedigender Weise erwiesen.

Die vorliegende Arbeit soll der genauen Untersuchung der Hydrolyse des $BiCl_3$ dienen.

B. Experimenteller Teil.

Es sollen die bei der Hydrolyse des Wismutchlorids entstehenden Gleichgewichte genauer studiert werden. Zu diesem Zwecke wurden bestimmte Mengen Bi_2O_3 in Salzsäure gelöst; zu dieser Lösung wurden wechselnde Mengen H_2O gegeben und dann nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen Lösung und Bodenkörper der Gesamtwismutgehalt

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **12**, 264 (1875).

[2]) W. Herz und Bulla, Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 387 (1909); **63**, 59 (1909).

und der Gesamtchlorgehalt der Lösung analytisch festgestellt. Zunächst arbeiteten wir für die Bestimmung von HCl bzw. Bi_2O_3 je zwei analytische Methoden aus, die eine genaue aber möglichst einfache Ermittlung des Bi- und Cl-Gehaltes gestatteten.

a) Analytische Methoden.

Wismut lässt sich noch am bequemsten aus wässeriger Lösung gravimetrisch als Sulfid bestimmen; die Methode war aber in der üblichen Form für unsere Zwecke zu umständlich, da das mit dem Goochtiegel filtrierte Sulfid stets durch ausgefallenen Schwefel verunreinigt ist und dieser durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther zwecks Wägung des trockenen Sulfids entfernt werden muss, was ein ebenso kostspieliges wie unangenehmes und langwieriges Verfahren darstellt. Nach längeren Versuchen erwies sich der folgende Weg als brauchbar: Da Bi aus stark salzsaurer Lösung nicht vollständig mit H_2S fällbar ist, wird die Bi-Lösung mit Wasser verdünnt, jedoch nur soweit, dass keine Ausfällung von Oxychlorid eintritt und dann in der Hitze H_2S eingeleitet; der Niederschlag wird abgegoocht, mit HCl-haltigem Wasser gewaschen und der Tiegel zunächst in einem Trockenschrank bei etwa 110° $^1/_2$ Stunde erhitzt. Der Tiegel kommt dann in eine Glasglocke, die in einem weiten, schräg gestellten Glaszylinder mittels Gummistopfens befestigt ist (Fig. 1). Das Ganze kommt in einen Ofen mit Asbestfütterung und wird auf etwa 260—300° ungefähr $^1/_2$ Stunde unter Durchleiten von Kohlensäure erhitzt. Der überschüssige Schwefel sublimiert dann aus dem Goochtiegel heraus und setzt sich in dem unerhitzten Teil des Rohres ab. Das Verfahren liefert gute Ergebnisse. Es wurden in HCl gelöst: 0·1265 g reines Bi_2O_3, über dessen Herstellung weiter unten (unter b) näheres gesagt wird. Aus dem gefundenen Bi_2S_3 berechnet 0·1262 g Bi_2O_3. Differenz: 0·2%.

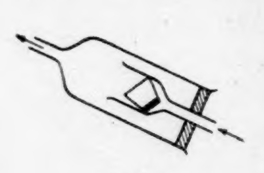


Fig. 1.

Ein anderes Verfahren, das bisweilen zu Kontrollzwecken angewandt wurde, besteht darin, dass die saure Wismutlösung stark mit Wasser verdünnt wird; sämtliches Wismut fällt als Oxychlorid quantitativ aus. Nach mehrstündigem Stehen kann der Niederschlag ohne Schwierigkeiten abgegoocht werden; er wird mit kaltem Wasser gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden in HCl 0·1476 g Bi_2O_3 gelöst. Aus dem gefundenen $BiOCl$ berechnet: 0·1480 g Bi_2O_3. Differenz: 0·2%.

Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes wäre es am einfachsten, die stark saure Wismutlösung etwas zu verdünnen und mit $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ (Phenolphthalein als Indikator) zu titrieren. Dabei wird erstens die überschüssige HCl titriert und zweitens nach der Reaktionsgleichung

$$BiCl_3 + 2NaOH \rightarrow BiOCl + H_2O + 2NaCl$$

weitere $NaOH$ verbraucht. Das ausfallende $BiOCl$ erschwert aber die Erkennung des Umschlagspunktes, ausserdem müsste bei der Titration mit Phenolphthalein in der Kälte auf das Na_2CO_3 in der $NaOH$ Rücksicht genommen werden. Wir fanden auf diese Weise: In 39·50 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl wurde in der Kälte 0·053 g Bi_2O_3 gelöst. Die bei der Titration verbrauchten ccm $NaOH$ zeigten aber nach Berücksichtigung der auf das $BiOCl$ entfallenden Salzsäuremenge (= 2·2 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl) nur 39·02 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl statt 39·50 an. Differenz: 1%.

Da diese Bestimmung der Salzsäure auf alkalimetrischem Wege leicht ungenaue Ergebnisse liefert, wurde eine zweite Methode ausgearbeitet, bei der der Gesamtchlorgehalt durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator ermittelt wird. Da bei der in neutraler Lösung auszuführenden Titration das Bi als $BiOCl$ ausfällt, wurde es vor der Titration in der Kälte mit H_2S ausgefällt, abfiltriert und mit H_2S-haltigem Wasser kalt gewaschen. Das Filtrat wird nun mit 10% $NaOH$ alkalisch gemacht und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Während des Eindampfens wird das entstandene Natriumsulfid mit 30% Wasserstoffsuperoxyd und dann die erkaltete Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und Lackmus neutralisiert. Die neutrale Lösung wird nun mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator bis zur Rotfärbung titriert. Der Umschlag von Gelb in Rotbraun ist scharf und leicht erkennbar; die Methode liefert gut übereinstimmende Ergebnisse und wurde für die Ermittelung des Gesamtchlor- bzw. Salzsäuregehaltes ausschliesslich benutzt.

In 41·80 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl werden in der Kälte Bi_2O_3 gelöst. Der Anzahl der verbrauchten ccm $AgNO_3$ entsprachen 41·75 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl. Differenz: 0·1%.

b) Herstellung der Gleichgewichte.

Zur Herstellung der Gleichgewichte wurde von Bi_2O_3 ausgegangen, das durch Glühen von $BiO(NO_3)$ im Porzellantiegel hergestellt wurde. Dass das durch Glühen erhaltene Bi_2O_3 rein war, geht aus den Analysen von S. 338 hervor. Von diesem Wismutoxyd werden abgewogene Mengen in $^1/_{10}$ norm. HCl gelöst, wozu in den meisten Fällen längeres

Erhitzen nötig war. Zu der abgekühlten Lösung wurde ein so grosses Volumen Wasser gegeben, dass die Menge des ausfallenden *BiOCl* zur Einstellung des Gleichgewichtes genügend erschien und das Ganze etwa 18 bis 20 Stunden lang unter wiederholtem Schütteln in einem Thermostaten, dessen Temperatur (18·5° C.) mit Hilfe eines Thermoregulators innerhalb 1° C. konstant gehalten wurde, belassen. Die Gleichgewichtslösung wurde dann durch ein trockenes Filter gegeben und in je einem bestimmten Volumen der Lösung der Gesamtwismut- bzw. Chlorgehalt nach einer der vorhin erwähnten Methoden genau festgestellt. Durch Änderung der Mengenverhältnisse der drei Komponenten Bi_2O_3, HCl und H_2O konnte man Gleichgewichtslösungen von verschiedener Konzentration herstellen. Die analytischen Ergebnisse werden in Mol HCl bzw. Mol Bi_2O_3 auf 100 Mol H_2O umgerechnet und sind in der Tabelle 1 nach zunehmenden Konzentrationen geordnet; in allen Fällen ist *BiOCl* als Bodenkörper vorhanden, was schon aus der Richtigkeit der auf S. 338 angegebenen Wismutbestimmungsmethode (*BiOCl*) erhellt.

Tabelle 1.

Nr.	Mol HCl auf 100 Mol H_2O	Mol Bi_2O_3 auf 100 Mol H_2O
1	0·71	0·0018
2	0·74	0·0021
3	0·89	0·0056
4	1·18	0·0165
5	1·28	0·0247
6	1·36	0·0315
7	2·20	0·1185
8	3·81	0·2835

Versuch Nr. 8 wurde, um eine möglichst hohe Konzentration zu erzielen, so ausgeführt, dass in 25 %ige HCl Bi_2O_3 bis zur Sättigung eingetragen und dann einige Tropfen H_2O hinzugegeben wurden, so dass gerade etwas *BiOCl* ausfiel und beim Umschütteln ungelöst blieb. Ein kleines Volumen der Gleichgewichtslösung (5 ccm) wurde dann stark verdünnt und das ausgeschiedene *BiOCl* abgegoocht; das Filtrat wurde auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon 10 ccm zur *Cl*-Bestimmung verwandt. Zu dem gefundenen *Cl*-Wert wurde die zur Bildung des Oxychlorids erforderliche Menge Chlor addiert. Bei den Versuchen 1 bis 7 wurden dagegen zur *Bi*- und *Cl*-Bestimmung gesonderte Lösungsvolumina verwendet.

Während bei den Versuchen von Tabelle 1 im Gesamtsystem die Molzahl HCl grösser als die von Bi_2O_3 war, sind bei den folgenden

Versuchen im Gesamtsystem mehr Mole Bi_2O_3 als HCl vorhanden. Unter diesen Umständen ist (siehe weiter unten) nicht $BiOCl$, sondern $Bi(OH)_3$ als Bodenkörper vorhanden. Zur Erzielung eines für die Ermittelung des Gleichgewichtes genügend reaktionsfähigen Bodenkörpers wurde folgendermassen verfahren. Bi_2O_3 wurde in HCl gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und bei 55° mehrere Stunden lang kräftig durchgerührt[1]. Die ganze in der Gleichgewichtslösung befindliche Wismutmenge konnte mit H_2S nachgewiesen und kolorimetrisch geschätzt werden. Zur Herstellung der dazu nötigen Skala wurde in Lösungen von $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ Mol Bi_2O_3 auf 100 Mol H_2O Schwefelwasserstoff eingeleitet; die Gleichgewichtslösung liess sich nach der gleichen Behandlung mit H_2S der Skala einordnen. Die Zahlendaten sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Nr.	Mol HCl auf 100 Mol H_2O	Mol Bi_2O_3 auf 100 Mol H_2O
1	0·054	0·0000015[2]
2	0·072	

Bei den obigen Versuchen ergab der Bodenkörper nur eine ganz schwache Chlorreaktion mit $AgNO_3$, so dass damit der Beweis erbracht ist, dass bei den fraglichen Gleichgewichten Wismuthydroxyd und nicht $BiOCl$ als Bodenkörper vorhanden gewesen ist.

c) Potential-Messungen.

Die Messung der Potentiale zwecks Feststellung der Konzentrationen der einzelnen Ionengattungen in den Gleichgewichtslösungen wurde mit Hilfe der bekannten Kompensationsmethode von Poggendorff vorgenommen. Als Vergleichsstromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie mit 4 Volt Spannung, deren Konstanz während der Messungen regelmässig mit einem Normal-Westonelement geprüft wurde. Als Nullinstrument diente ein d'Arsonval-Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit objektiver Ablesung (Empfindlichkeit: 1° = etwa 10^{-8} Amp.). Der Kompensationsapparat war von Hartmann und

[1]) Da das $Bi(OH)_3$ schon bei 70° in Bi_2O_3 übergeht, musste unter 70° gearbeitet werden.

[2]) Infolge der rohen kolorimetrischen Methode konnte die Bi-Konzentration nicht genauer festgestellt werden. Sonst müsste natürlich der zweite Bi-Wert höher als der erste sein!

Braun[1]) und liess eine Beobachtung bis 10^{-4} Volt Genauigkeit zu. Sämtliche Potentiale wurden gegen eine Normalkalomelelektrode gemessen. Zwecks Prüfung der letzteren wurde sie gegen eine H_2-Elektrode in $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 gemessen und 363,6 Millivolt positiver als diese gemessen.

Smale fand für diese Kette 363 Millivolt[2]).

Die Kalomelelektrode und das Gefäss mit der vom Bodenkörper dekantierten Gleichgewichtslösung waren durch einen elektrolytischen Stromschlüssel, mit 1 norm. KCl-Lösung gefüllt, miteinander verbunden. Zur Vermeidung der Diffusion wurden in die Enden der T-Rohre des Stromschlüssels Stopfen aus Filtrierpapier hineingedreht und vor Einfüllen der KCl-Lösung mit einem Glasstab fest zusammengepresst.

Da bei der praktisch erzielbaren Variation der $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration die Potentiale nur um wenige Millivolt sich ändern, also der zu

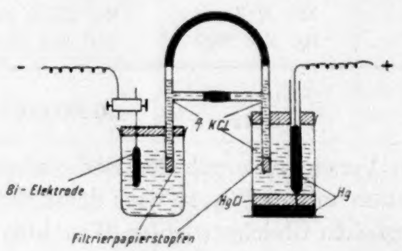


Fig. 2.

messende Effekt in der Grösse vergleichbar dem Temperatureffekt auf die Potentiale ist, wurde ein Thermostat auf eine zwischen 18° bis 19° C. liegende Temperatur gebracht und mit einem Quecksilber-Toluol-Thermoregulator innerhalb dieses Intervalls konstant gehalten. In dem Thermostaten wurde die in Fig. 2 abgebildete Apparatur mit Bunsenstativen befestigt; ein mit Elektromotor betriebener Rührer sorgte für regelmässige Verteilung der Wärme auf das Wasservolumen.

Mit mehreren der in Tabelle 1 zusammengestellten Gleichgewichtslösungen wurden Potentialmessungen ausgeführt, und zwar bestand zunächst die Absicht, in jeder Lösung die $[\overset{+++}{Bi}]$-, die $[\overset{+}{H}]$- und die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration festzustellen.

---

[1]) Ausführliche Angaben z. B. Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus, 2. Bd., S. 205. — Ferner Th. Bruger, Physik. Zeitschr. **1**, 167 (1900); L'Electricien, 2. Serie, **27**, 100.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 577 (1894).

Für das Wismutpotential wurde eine Elektrode auf folgende Weise hergestellt. Chemisch reine Wismutkristalle wurden in einem glasierten, kleinen Porzellanschiffchen im trockenen Wasserstoffstrom geschmolzen und erkalten gelassen. Die Schmelze erfüllte das Schiffchen in Form eines Stabes, der sich ohne Schwierigkeit entfernen liess. Diese Elektrode wurde elektrolytisch in einer salpetersauren $Bi(NO_3)_3$-Lösung mit frischem Wismut überzogen, um so die störende Wirkung des im *Bi* gelösten Luftsauerstoffs zu vermeiden. Bei einigen Messungen wurde sie auch im blanken Zustande benutzt, ohne dass sich nennenswerte Unterschiede gegen die wismutierte ergaben.

Als Wasserstoffelektrode zur Ermittelung der $[\overset{+}{H}]$-Konzentration sollte ein zylinderförmig zusammengebogenes Platinblech dienen, das in der Gleichgewichtslösung von einer kleinen Glasglocke umgeben war, unter die ein schwacher H_2-Strom geleitet wurde. Es zeigte sich aber schon bei der ersten Messung, dass die Elektrode sich mit Wismut überzog und daher kein Sauerstoff-, sondern ein Wismutpotential entstand. Diese Erscheinung hatte, wie wir dann feststellten, Neumann[1]) bereits beobachtet; jedenfalls lässt sich also mit einer Wasserstoffelektrode die $[\overset{+}{H}]$-Konzentration in einer *Bi*-Gleichgewichtslösung nicht feststellen.

Zur Messung der $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration wurde folgendermassen vorgegangen: Frisch gefälltes Silberchlorid wurde mit der betr. Gleichgewichtslösung drei Stunden lang in der Kälte durchgerührt. In diese Lösung mit $AgCl$ als Bodenkörper wurde eine Scheibenelektrode aus Silber gebracht und das sich einstellende *Ag*-Potential gemessen. Da das Löslichkeitsprodukt von $AgCl$ und das Normalpotential des Silbers bekannt ist, kann aus der $[\overset{+}{Ag}]$-Konzentration auch die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration berechnet werden.

Aus weiter unten zu erörternden Gründen konnte aber für unsere Zwecke von einer Feststellung der $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration durch Potentialmessungen abgesehen werden, so dass nur in einem Falle die anderweitig bekannte $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration durch Potentialmessung kontrolliert wurde. Ebenso war (siehe weiter unten) die Ermittelung der $[\overset{+}{H}]$-Konzentration durch Potentialmessungen entbehrlich, da (wie weiter unten erörtert) die $[\overset{+}{H}]$-Konzentration einfacher gefunden werden konnte. Es wurde also auf dem Wege der Potentialmessung nur die $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration festgestellt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, **14**, 218 (1894).

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Potentialmessungen mit *Bi*- und *Ag*-Elektroden wiedergegeben. Sämtliche Messungen wurden bei 18·5° C. ausgeführt; in allen Fällen war das *Hg* der Kalomelelektrode der positive Pol.

Tabelle 3.

Potentialdifferenzen der *Bi*-Elektrode gegen $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode in Volt bei 18·5° C.

Nr.	Auf 100 Mole H_2O		*Bi*-Elektrode
	Mole Bi_2O_3	Mole *HCl*	
1	0·0007	0·52	— 0·1283
2	0·0165	1·18	— 0·135
3	0·0281	1·33	— 0·134
4	0·1175	2·20	— 0·1349
5	0·2835	3·81	— 0·1315

Tabelle 4.

Potentialdifferenz der *Ag*-Elektrode gegen $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode in Volt bei 18·5° C.

Auf 100 Mole H_2O		*Ag*-Elektrode;
Mole Bi_2O_3	Mole *HCl*	*AgCl* als Bodenkörper
0·0263	1·32	— 0·0512

Die Einstellung eines konstanten Potentials erfolgte bei der *Bi*-Elektrode durchschnittlich in 7 bis 8 Stunden. Der Verlauf einer

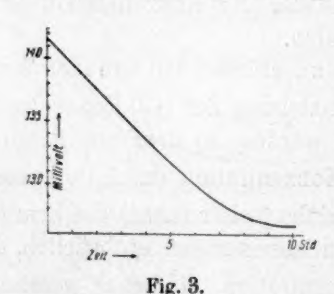


Fig. 3.

solchen Einstellung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die oben aufgeführten Potentiale wurden als konstant angesehen, wenn im Verlaufe von 2 Stunden nur Änderungen unter 0·8 Millivolt eintraten.

C. Theoretischer Teil.

a) Die Gesamtkonzentration von Bi_2O_3 und HCl in den Gleichgewichtslösungen.

Für ein heterogenes System gilt die Gibbssche Phasenregel: Anzahl der Freiheiten + Anzahl der Phasen = Anzahl der Bestandteile + 2. — Die Zahl der Bestandteile ist in unserem Gleichgewicht drei; die Bestandteile sind Bi_2O_3, HCl, H_2O. Phasen sind in unserem System ebenfalls drei vorhanden, nämlich die feste, die flüssige und die gasförmige. Die Freiheiten des Systems sind die Temperatur, der Druck der Gasphase und die Konzentration der Komponenten in der flüssigen Phase. Setzen wir in die Gleichung $P + F = B + 2$ für P und B den Wert 3 ein,

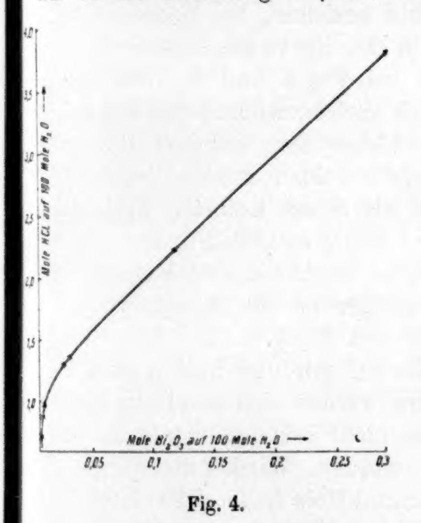


Fig. 4.

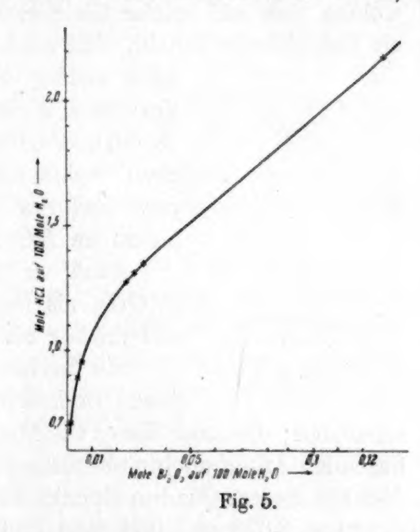


Fig. 5.

so bleiben zwei Freiheiten verfügbar. Wir verfügten über die Temperatur und über die Konzentration der HCl in der flüssigen Phase. Dann ist auch die Konzentration des Bi_2O_3 und der Druck der Gasphase festgelegt.

Die in Tabelle 1 angeführten, im experimentellen Teil ermittelten Konzentrationen der Gleichgewichtslösung sind in Fig. 4 in ein Koordinatensystem eingetragen und zwar als Abszissen die Mole Bi_2O_3 auf 100 Mole H_2O und als Ordinaten die Mole HCl auf 100 Mole H_2O und dann ist in Fig. 4 die Gleichgewichtskurve gezogen. Ein Teil dieser Kurve für die kleineren Konzentrationen von Bi_2O_3 und HCl in etwas vergrössertem Massstabe zeigt Fig. 5. Die Experimentaldaten geben einen glatten Kurvenverlauf.

Bei den Gleichgewichten von Fig. 4 und 5 ist stets $BiOCl$ Bodenkörper. Schon Ostwald[1]) hat diesen Bodenkörper seinerzeit analytisch festgestellt. Diesen Befund Ostwalds konnten wir, wie aus den analytischen Untersuchungen von S. 338 hervorgeht, bestätigen.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass es möglich sein muss, auch noch einen anderen Bodenkörper als $BiOCl$ zu erzielen. Erzeugt man nämlich das System in der Weise, dass die Zahl der Mole HCl, welche man mit Bi_2O_3 zusammenbringt, geringer ist als die Zahl der Grammatome Bi, so muss ein Teil des Bi als Oxyd, bzw. als Oxydhydrat ($Bi(OH)_3$) übrig bleiben. Dass $Bi(OH)_3$ tatsächlich vorhanden ist, geht aus den Versuchen von S. 340 hervor. Die Daten der Tabelle 2, S. 341, welche sich auf solche Gleichgewichte beziehen, bei denen $Bi(OH)_3$ als Bodenkörper auftritt, sind wieder in eine Kurve eingetragen worden, ganz analog wie bei Fig. 4 und 5. Der untere Kurvenast stellt die Gleichgewichtsverhältnisse mit $Bi(OH)_3$ als Bodenkörper dar, während die Kurve oben rechts noch die beiden Punkte der Gleichgewichtskurve von Fig. 5 mit kleinsten Konzentrationen an HCl und Bi_2O_3 enthält (Fig. 6).

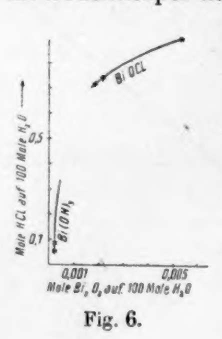


Fig. 6.

Auch in diesen Gleichgewichtslösungen mit $Bi(OH)_3$ als Bodenkörper ist die Molzahl von HCl viel grösser als die von Bi_2O_3.

Die beiden Kurven mit den beiden verschiedenen Bodenkörpern werden sich in einem Punkte schneiden; die Lage dieses Punktes ist nicht bekannt und in der vorliegenden Arbeit auch nicht festgestellt worden. Wir können nur sagen, dass bei diesem Quadrupelpunkt die Anzahl Mole HCl auf 100 Mole H_2O zwischen 0·072 und 0·71 liegt und die Mole Bi_2O_3 auf 100 Mole H_2O zwischen 0·0000015 und 0·0018. Es lässt sich nach der Gibbsschen Phasenregel beweisen, dass es nur einen Punkt der Gleichgewichtskurve gibt, bei welchem die zwei Bodenkörper vorhanden sind. Das Auftreten einer zweiten festen Phase muss nämlich die Anzahl der Freiheiten auf eine einzige reduzieren, als welche wir die Temperatur gewählt haben; es bleibt dann keine Freiheit für die Zusammensetzung der wässerigen Lösung übrig. Es gibt also nur einen einzigen Punkt des Gleichgewichts, bei dem sowohl $BiOCl$ als $Bi(OH)_3$ als Bodenkörper auftreten!

W. Herz[2]) hatte die Reaktion zwischen $BiOCl$ und KOH:

$$BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$$

[1]) A. a. O. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 115ff. (1909).

bei Zimmertemperatur zu studieren versucht, indem er $BiOCl$ mit Laugen verschiedener Konzentration schüttelte und den Gehalt der Lösung an KOH und KCl feststellte. Er findet bei kleinen Konzentrationen von KOH den Quotienten $\frac{[KOH]}{[KCl]}$ annähernd konstant zu 3·6, während dieser Quotient bei grösserer KOH-Konzentration den Wert 44 annimmt. Wenn sich bei diesen Versuchen ein Gleichgewicht mit den beiden Bodenkörpern $BiOCl$ und $BiOOH$ eingestellt hätte, so müsste man nach dem Massenwirkungsgesetz die Konstanz des Quotienten $\frac{[KOH]}{[KCl]}$ erwarten. Nun trifft diese Konstanz auch nach den Herzschen Daten nicht zu und weiter ist auch klar, dass ein System, welches aus den drei Bestandteilen Bi_2O_3, KCl und H_2O besteht, nur einen einzigen festen Quadrupelpunkt mit zwei festen Phasen, einer flüssigen und einer dampfförmigen haben kann, wie dies auch für das ternäre System Bi_2O_3, HCl, H_2O oben gezeigt wurde. Das gleichzeitige Bestehen zweier Bodenkörper wäre ein Widerspruch zur Gibbsschen Phasenregel. Endlich geht aus unseren Versuchen auf S. 340, bei welchen die Molzahl HCl im Gesamtsystem kleiner war als die Grammatomzahl Bi, mit Sicherheit hervor, dass der Bodenkörper kein $BiOCl$ enthält, sondern nur $Bi(OH)_3$ ist. Die Herzschen Versuche sind also dahingehend zu erklären, dass die Umsetzung des ursprünglich vorhanden gewesenen $BiOCl$ mit KOH bei Zimmertemperatur nur langsam vonstatten geht und somit keine Gleichgewichte erreicht wurden.

Wie sich aus den vorstehenden Erörterungen ergibt, liegen also die Gleichgewichtsverhältnisse folgendermassen. Gibt man zu einer Gleichgewichtslösung mit $BiOCl$ als Bodenkörper, die also viel mehr Mole HCl als Bi_2O_3 enthält, weitere HCl hinzu, so muss sich nach der Gleichung:

$$BiOCl + 2\,HCl \rightleftarrows BiCl_3 + H_2O$$

weiteres $BiOCl$ auflösen. Es steigt somit die Molzahl Bi_2O_3 auf denjenigen Betrag an, wie er von der in Lösung befindlichen Molzahl HCl gefordert wird. Vermindert man, von einer Gleichgewichtslösung ausgehend, die HCl-Menge, so fällt $BiOCl$ aus, solange bis wieder die Molzahl Bi_2O_3 in der Lösung der neu festgelegten Molzahl HCl nach der Gleichgewichtskurve entspricht. In ähnlicher Weise lassen sich die Gleichgewichtsstörungen bei willkürlicher Veränderung der Bi_2O_3-Konzentration diskutieren.

b) Die Konzentration der Ionen $\bar{Cl}$, $\overset{+}{H}$ und $\overset{+++}{Bi}$ in den Gleichgewichtslösungen.

Je nach der Annahme über den Bodenkörper, welcher mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht, ergeben sich verschiedene Reaktionsgleichungen, bzw. verschiedene Quotienten des Massenwirkungsgesetzes für die Einstellung des Gleichgewichts in der flüssigen Phase. Es seien z. B. folgende drei Möglichkeiten genannt.

Nach der Reaktion 1. $\overset{+++}{Bi} + H_2O + \bar{Cl} \rightleftarrows BiOCl + 2\overset{+}{H}$ ergibt das Massenwirkungsgesetz die Gleichung:

$$\frac{[\overset{+}{H}]^2 \cdot [BiOCl]}{[\overset{+++}{Bi}] \cdot [\bar{Cl}]} = K_1. \tag{1}$$

Nach der Reaktion 2. $2\overset{+++}{Bi} + 5\,HOH + \bar{Cl} \rightleftarrows Bi_2(OH)_5Cl + 5\overset{+}{H}$ mit dem Bodenkörper $Bi_2(OH)_5Cl$ ergibt sich:

$$\frac{[\overset{+}{H}]^5 \cdot [Bi_2(OH)_5Cl]}{[\overset{+++}{Bi}]^2 \cdot [\bar{Cl}]} = K_2. \tag{2}$$

Für Gleichgewichte mit $Bi(OH)_3$ als Bodenkörper ist folgende Reaktionsgleichung gültig: 3. $\overset{+++}{Bi} + 3\,HOH \rightleftarrows Bi(OH)_3 + 3\overset{+}{H}$ und ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\overset{+}{H}]^3 \cdot [Bi(OH)_3]}{[\overset{+++}{Bi}]} = K_3. \tag{3}$$

Um nun auch unabhängig von der analytischen Untersuchung des Bodenkörpers allein aus Messungen in der Gleichgewichtslösung zu entscheiden, welches der obigen Gleichgewichte sich einstellt, müssen die Chlor-, die Wasserstoff- und die Wismutionenkonzentration festgestellt werden und die erhaltenen Werte in die in Frage kommenden Gleichgewichtsformeln eingesetzt werden. Aus der Übereinstimmung der Konstanten bei variabeln Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer wird sich dann ergeben, nach welcher Gleichung die Einstellung des Gleichgewichts vor sich geht.

Die Ermittlung der $[\bar{Cl}]$-Konzentration wurde, wie auf S. 343 näher beschrieben, mit einer Ag-Elektrode und $AgCl$ als Bodenkörper vorgenommen. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Silberelektroden, die in Lösungen verschiedener Silberkonzentration tauchen, ist bei 18° C. gegeben durch die Formel $\Delta\pi = 0.058 \log \frac{[\overset{+}{Ag}]_1}{[\overset{+}{Ag}]_2}$. Gegen die Normal-

kalomelelektrode zeigt eine Silberelektrode in $^1/_{10}$ norm $[\overset{+}{Ag}]$ das Potential von $+ 464$ Millivolt[1]). Misst man also in einer Lösung mit unbekannter $[\overset{+}{Ag}]$-Konzentration mittels einer Ag-Elektrode das Potential π gegen eine Normalkalomelelektrode, so ergibt sich aus der Formel $\pi - 0{\cdot}464 = 0{\cdot}0058 \log \frac{[\overset{+}{Ag}]}{10^{-1}}$ die unbekannte $[\overset{+}{Ag}]$-Konzentration. In dem Gleichgewicht aus Tabelle 4 wurde eine Potentialdifferenz gegen $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode von $- 51$ Millivolt gefunden, woraus sich die $[\overset{+}{Ag}]$-Konzentration zu $10^{-9{\cdot}8}$ ergibt. Das Löslichkeitsprodukt $[\overset{+}{Ag}]\,[\overset{-}{Cl}]$ ist bei 18° C. gleich 10^{-10}, demnach

$$[\overset{-}{Cl}] = \frac{10^{-10}}{10^{-9{\cdot}8}} = \mathbf{0{\cdot}63}.$$

Wir planten ursprünglich, die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration stets mit Hilfe einer $Ag \mid AgCl$-Elektrode zu messen. Da sich aber herausstellte, dass in allen gemessenen Gleichgewichtslösungen die Molzahl HCl viel grösser als die Molzahl Bi_2O_3 ist, dass also die Chlormenge, welche in nichtdissoziiertem $BiCl_3$ und in einer etwaigen Komplexsäure $HBiCl_4$ u. dgl. vorhanden ist, oder sonstwie als zum Bi gehörig zu betrachten ist, neben der $\overset{-}{Cl}$-Menge zu vernachlässigen ist[2]), so genügt es, die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration in der folgenden Weise festzustellen.

Es wird die Äquivalentleitfähigkeit von reiner HCl von einer solchen Konzentration, wie sie der Gesamtmolzahl HCl auf 100 Mol H_2O in der Gleichgewichtslösung entspricht, durch die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung dividiert. Aus dem so gefundenen Dissoziationsgrad ergibt sich durch Multiplikation mit der Konzentration der HCl die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration. In dem Fall aus Tabelle 4 sind in der Gleichgewichtslösung 1·32 Mol HCl auf 100 Mol H_2O. Die Konzentration ist also 0·73 Mol pro Liter. Die Leitfähigkeit einer HCl von solcher Konzentration ist nach Landolt-Börnstein[3]) 316, $\lambda\infty = 380$ rez. Ohm, also $\alpha = 0{\cdot}83$. Somit ergibt sich für die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration 0·60, was genügend mit der $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration aus der Potentialmessung (0·63) übereinstimmt.

---

[1]) Nach Messungen, die der eine von uns (Jellinek) in Kürze mit Herrn H. Gordon veröffentlichen wird.

[2]) In der Gleichgewichtslösung ist die HCl sozusagen nur als durch etwas Bi-Salz verunreinigt anzusehen.

[3]) IV. Aufl., S. 1104.

Bedenkt man nun, dass die $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration jedenfalls sehr nahezu gleich der $[\overset{+}{H}]$-Konzentration sein muss, so kann man mit genügender Genauigkeit in den Gleichungen (1) und (2) die $[\overset{-}{Cl}]$ gegen die $[\overset{+}{H}]$ kürzen, so dass man einer Bestimmung der $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration enthoben ist und doch die Reaktionsgleichungen 1—3 genügend genau prüfen kann. Bedenkt man weiter, dass die Konzentration des Bodenkörpers konstant ist, so wird aus den Gleichungen 1—3 das folgende:

$$1.\ \frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{+++}{Bi}]} = K'_1. \qquad 2.\ \frac{[\overset{+}{H}]^4}{[\overset{+++}{Bi}]^2} = K'_2. \qquad 3.\ \frac{[\overset{+}{H}]^5}{[\overset{+++}{Bi}]} = K'_3.$$

Es kommen also nur Quotienten von $\frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{+++}{Bi}]}$ vor.

Wie auf S. 343 schon geschildert, konnte eine direkte Bestimmung der $[\overset{+}{H}]$-Konzentrationen nicht vorgenommen werden, da H_2 Wismut aus seinen Lösungen verdrängt, so dass die *Pt*-Elektrode sich mit Wismut überzieht und die Einstellung eines Wasserstoffpotentials infolge Veränderung der Elektrodenoberfläche und der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen daher nicht erfolgt. Es genügt aber, die $[\overset{+}{H}]$-Konzentration gleich der $[\overset{-}{Cl}]$-Konzentration, wie eben erwähnt, zu setzen, bzw. die $[\overset{+}{H}]$-Konzentration in derselben Weise wie eben beim Chlor geschildert zu berechnen.

Die Konzentration der $[\overset{+++}{Bi}]$ wurde, wie im experimentellen Teil erwähnt, dadurch festgestellt, dass das Potential einer *Bi*-Elektrode in der Gleichgewichtslösung gegen die Normalkalomelelektrode gemessen wurde.

Die in Tabelle 3 angegebenen Potentialdifferenzen der *Bi*-Elektrode gegen die $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode sind zunächst um die an den Berührungsflächen der verschiedenen Elektrolyte auftretenden Kontaktpotentiale zu korrigieren.

P. Henderson[1]) gelangte aus der Berechnung der beim Elektrizitätstransport durch die Ionen geleisteten osmotischen Arbeit für die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen zwei beliebigen Flüssigkeiten zu der Formel:

$$E = \frac{R \cdot T}{96540} \cdot \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \cdot \ln \frac{U'_1 + V'_1}{U'_2 + V'_2},$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).

wo

$$U_1 = u_1 \cdot c_1 + u_2 \cdot c_2 + u_3 \cdot c_3 + \cdots,$$
$$V_1 = v_1 \cdot \bar{c}_1 + v_2 \cdot \bar{c}_2 + v_3 \cdot \bar{c}_3 + \cdots,$$
$$U'_1 = u_1 \cdot w_1 \cdot c_1 + u_2 \cdot w_2 \cdot c_2 + u_3 \cdot w_3 \cdot c_3 + \cdots,$$
$$V'_1 = v_1 \cdot \bar{w}_1 \cdot \bar{c}_1 + v_2 \cdot \bar{w}_2 \cdot \bar{c}_2 + v_3 \cdot \bar{w}_3 \cdot \bar{c}_3 + \cdots,$$

für die Lösung I und U_2, V_2, U'_2, V'_2 analoge Grössen für die Lösung II sind. u_1, $u_2, \cdots$ sind die Beweglichkeiten der Kationen in Lösung I, v_1, $v_2 \cdots$ die der Anionen in Lösung I; die gleichen Grössen mit entsprechendem Index beziehen sich auf Lösung II. c_1, c_2 usw. bedeuten die Konzentrationen der Kationen in Lösung I in elektrischen Grammäquivalenten pro Liter, $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$ usw. entsprechend die der Anionen. Analoge Bezeichnungen gelten für Lösung II. w_1, w_2 usw. bzw. $\bar{w}_1$, $\bar{w}_2$ usw. sind die elektrischen Wertigkeiten der Kationen bzw. Anionen.

Die für die Ausrechnung benutzten Beweglichkeiten der Ionen (18° C.) sind nachstehend aufgeführt.

$$\overset{+}{K} = 65$$
$$\overset{-}{Cl} = 65$$
$$\overset{+}{H} = 315$$

Für die Berechnung der Ionenkonzentration wurde bei KCl vollständige Dissoziation angenommen, bei HCl der aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Wert zugrunde gelegt.

Durch Subtraktion der hiernach berechneten in Tabelle 5 vereinigten Kontaktpotentialdifferenzen von den direkt gemessenen Potentialdifferenzen (vgl. experimenteller Teil, Tabelle 3) sind die korrigierten Potentiale in Volt berechnet (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 5.

Kontaktpotentialdifferenzen gegen die $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode in Volt.

Auf 100 Mole H_2O Mole HCl	$[\overset{+}{H}]$ Mole pro Liter	Kontaktpotentiale in Volt
0·52	0·25	0·014
1·18	0·54	0·0216
1·33	0·62	0·023
2·20	0·94	0·0264
3·81	1·39	0·0308

Die Kontaktpotentialdifferenzen sind abzuziehen, denn durch die rasch wandernden H-Ionen lädt sich an der Berührungsstelle der beiden

Lösungen die *KCl*-Lösung der *HgCl*-Elektrode positiv auf und die Flüssigkeitspotentialdifferenz arbeitet im selben Sinne wie die Kette, in welcher das *Hg* der positive Pol ist.

Tabelle 6.

Korrigierte *Bi*-Potentiale in Volt gegen $^1/_1$ norm. Kalomelelektrode.

Auf 100 Mole H_2O		Korrigierte *Bi*-Potentiale
Mole Bi_2O_3	Mole *HCl*	
0·0007	0·52	— 0·1143
0·0165	1·18	— 0·1134
0·0281	1·33	— 0·111
0·1175	2·20	— 0·1085
0·2835	3.81	— 0·1007

In Fig. 7 ist die Abhängigkeit der korrigierten *Bi*-Potentiale vom Gesamtsalzsäuregehalt dargestellt.

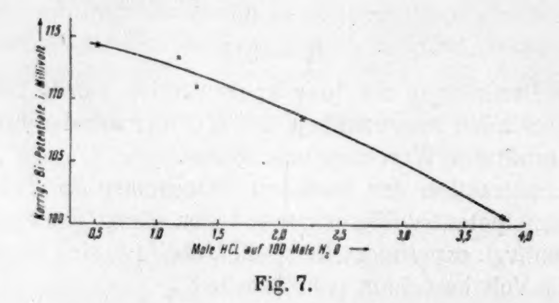


Fig. 7.

In der Tabelle 7 sind in den beiden ersten Kolumnen die Mole Bi_2O_3 und *HCl* auf 100 Mole H_2O aufgeführt; es folgen die $[\overset{+}{H}]$-Konzentration in Molen pro Liter, aus den Leitfähigkeitsdaten berechnet (vgl. S. 348) und die $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration. In der vierten Kolumne ist die $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration der Lösung von 0·0007 Mol Bi_2O_3 auf 100 Mole H_2O gleich 1 gesetzt. Die anderen *Bi*-Werte dieser Reihe werden nach der Formel $\Delta\,\pi = 0{\cdot}019 \log \frac{1}{[\overset{+++}{Bi}]}$ berechnet. Zur Auswertung der Messungen in Absolutkonzentrationen wurde angenommen, dass in der verdünntesten Lösung alles aufgelöste *Bi* als *Bi*-Ion vorliegt. Unter dieser Annahme wurden die Absolut-$[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentrationen der 5. Kolumne in Molen pro Liter ermittelt.

Nach der Formel $\Delta\pi = 0{\cdot}019 \log \frac{1}{[\overset{+++}{Bi}]}$ berechnet sich dann aus $[\overset{+++}{Bi}] = 0{\cdot}0014$ das Normalpotential zu 0·060 Volt negativer als die Kalomelelektrode. Gegen die Normal-H_2-Elektrode ergibt sich, wenn man von der Differenz der Kalomelelektrode gegen die H_2-Elektrode 0·286 Volt bei 18° den Betrag von 0·060 Volt abzieht, 0·226 Volt. Das *Bi*-Normalpotential gegen die Normal-H_2-Elektrode ist also + 0·226 Volt[1]).

Kolumne 6 und 7 von Tabelle 7 bringen dann die Werte für die Quotienten $K'_1 = \frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{+++}{Bi}]}$ bzw. $\sqrt{K'_2} = \frac{[\overset{+}{H}]^2}{[\overset{+++}{Bi}]}$. Für den ersten Quotienten schwanken die Werte im äussersten Falle im Verhältnis 1 : 1·8; der Mittelwert ist 0·37. Genaue Übereinstimmung war nicht zu erzielen, da es sich nur um die Messung kleiner Potentialdifferenzen bzw. um ihre Korrektion durch variable Kontaktpotentiale handelt; immerhin kann kein Zweifel an der Gültigkeit von Gleichung (1) bestehen, wie aus der letzten Kolumne hervorgeht. Während der Quotient $\frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{+++}{Bi}]}$ im Verhältnis 1 : 1·8 schwankt, variiert der Quotient $\frac{[\overset{+}{H}]^2}{[\overset{+++}{Bi}]}$ im Verhältnis 1 : 8.

Noch viel ungünstiger würde natürlich der Quotient $\frac{[\overset{+}{H}]^3}{[\overset{+++}{Bi}]} = K'_3$ nach Gleichung (3) sein.

Tabelle 7.

Auf 100 Mole H_2O		$[\overset{+}{H}]$ Mole pro Liter	$[\overset{+++}{Bi}]$ relativ	Absolute $[\overset{+++}{Bi}]$-Konz. Mole pro Liter	$\frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{+++}{Bi}]}$	$\frac{[\overset{+}{H}]^2}{[\overset{+++}{Bi}]}$
Mole Bi_2O_3	Mole HCl					
0·0007	0·52	0·25	1	0·0014	0·25	0·062
0·0165	1·18	0·54	1·12	0·0015	0·48	0·260
0·0281	1·33	0·62	1·49	0·0020	0·42	0·25
0·1175	2·20	0·94	2·02	0·0028	0·46	0·5
0·2835	3·81	1·39	5·2	0·0072	0·27	0·4

[1]) In den Tabellen von Abegg, Auerbach und Luther, Messung elektromotorischer Kräfte, ist auf S. 204 das *Bi*-Normalpotential gegen 1/1 norm. H_2-Elektrode zu + 0·2 angegeben, ohne dass der Autor, auf den die Messung zurückzuführen wäre, genannt ist.

Aus Tabelle 7 ergibt sich, dass die Wismutionenkonzentration lange nicht in dem Masse wächst, wie die Gesamtwismutkonzentration. Während diese rund um das 400fache ansteigt, nimmt jene nur um das fünffache zu. Für diese Erscheinung lassen sich zwei Gründe anführen. Einmal wird bei zunehmender Konzentration des *Bi* der Dissoziationsgrad von $BiCl_3$ nach der Gleichung $BiCl_3 \rightleftarrows \overset{+++}{Bi} + 3\,\overset{-}{Cl}$ abnehmen. Aus diesem Grunde muss schon die $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration schwächer ansteigen als die Gesamtwismutkonzentration. Der sehr geringe Anstieg der $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration mit stark steigendem *Bi*-Gehalt der Gleichgewichtslösung ist aber durch die Abnahme des Dissoziationsgrades des quaternären Elektrolyten $BiCl_3$ noch nicht im entferntesten erklärt. Es muss vielmehr noch eine Zunahme der $[\overset{+++}{Bi}]$-Konzentration durch Bildung von komplexen Wismutchlorwasserstoffsäuren, z. B. $HBiCl_4$ oder H_2BiCl_5 usf. verhindert werden.

Noyes[1]) hat Leitfähigkeitsmessungen mit salzsauren *BiOCl*-Lösungen angestellt und schliesst aus diesen Messungen ebenfalls auf die Existenz von komplexen Wismut-Chlorwasserstoffsäuren. Welches die Formel dieser Säuren ist, lässt sich aus dem vorliegenden Zahlenmaterial von Noyes noch nicht mit Sicherheit sagen. —

Durch die annähernde Konstanz des Quotienten $\frac{[\overset{+}{H}]}{[\overset{+++}{Bi}]}$ in Tabelle 7 ist auch auf indirektem Wege der Nachweis erbracht, dass *BiOCl* als Bodenkörper in salzsauren Wismutlösungen vorliegt, bzw. Gleichung (1) gilt, während der direkte analytische Nachweis auf S. 338 gegeben ist.

D. Zusammenfassung.

1. Es werden einige analytische Methoden zur *Bi*- und *Cl*-Bestimmung ausgearbeitet.

2. Es werden die Lösungskurven des ternären Systems Bi_2O_3, *HCl* und H_2O festgestellt. Es wird nachgewiesen, dass in bestimmten Lösungen *BiOCl*, in anderen ein Wismutoxydhydrat Bodenkörper ist.

3. Es wird gezeigt, dass unter alkalischer Lösung der Bodenkörper *BiOCl* quantitativ in ein Wismutoxydhydrat verwandelt wird.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2526. Uns stand nur ein Referat über diese Arbeit im Chem. Zentralbl. (2) II, 606 (1918) zur Verfügung.

4. Es wird das Wismutnormalpotential gegen die Normal-H_2-Elektrode zu $+0{\cdot}226$ Volt ermittelt.

5. In Salzsäurelösungen, die an $BiOCl$ gesättigt sind, wird die Konzentration der $[\overset{+}{H}]$, $[\overset{-}{Cl}]$ und $[\overset{+++}{Bi}]$ ermittelt und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktion:

$$\overset{+++}{Bi} + H_2O + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows BiOCl + 2\overset{+}{H}$$

nachgewiesen.

6. Es wird die Existenz von komplexen Wismutchlorwasserstoffsäuren wahrscheinlich gemacht.

Danzig, Analyt. Abteil. d. Anorg.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.

Über den Einfluss der Trocknung auf photochemische Reaktionen.

Von

Heinrich Tramm.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 23.)

Eine Reihe von Experimentaluntersuchungen verschiedener Forscher hat ergeben, dass die Anwesenheit minimaler Wasserdampfspuren beim Zustandekommen gewisser physikalischer Vorgänge und chemischer Reaktionen eine entscheidende Rolle spielt. Es wurde die Einwirkung von Gasen auf Gase, von Gasen auf feste Substanzen und von festen Substanzen auf andere feste Substanzen in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt geprüft und in allen drei Fällen bei einer Anzahl der untersuchten Reaktionen die beschleunigende Wirkung des Wasserdampfes festgestellt. Wie die gegebene Übersicht über das vorliegende Material zeigt[1]), sind es ihrem Wesen nach völlig verschiedene Vorgänge, die durch Wasserdampf katalysiert werden.

---

[1]) Zusammenstellung der untersuchten Reaktionen:

a) Fest-fest.

Reaktion	Literatur
$CaO + SO_3$ $CuO + SO_3$ $CaO + NH_4Cl$ NH_4Cl Dissoz.	Baker, Journ. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

b) Fest-gasförmig.

Reaktion	Literatur
$C, P, S + O_2$	Baker, Phil. Trans. 1888.
$CaO + CO_2$	Veley, Journ. Chem. Soc. 1882.
$H_2S +$ Salze	Hughes, Phil. Mag. 1893.
$HCl + CaCO_3$	Hughes, Phil. Mag. 1892.

Ein einheitliches Bild von der Wirkungsweise der Wassermoleküle bei diesen Reaktionen hat man bisher nicht gewonnen, was in der Natur der Sache begründet sein dürfte; bei so verschiedenen Vorgängen wird auch die Art der Einwirkung von Fall zu Fall verschieden sein. Man darf höchstens hoffen, Gruppen ähnlicher Reaktionen zusammenfassend beschreiben zu können. Eine weitere Klärung der hier noch offen stehenden Fragen kann man erwarten, wenn es gelingt, in möglichst zahlreichen Fällen festzustellen, welche anderen Stoffe ausser dem Wasser die betreffenden Reaktionen in gleichem Masse beschleunigen. Dixon[1]) hat die Vereinigung von CO und O_2 durch Explosion — die in sorgfältig getrockneten Gemischen nicht erfolgt — in dieser Richtung untersucht und dabei festgestellt, dass Stoffe, die Wasserstoffatome enthalten, die gleiche Wirkung wie Wasser ausüben, während die anderen untersuchten Substanzen wirkungslos blieben. Nun besteht natürlich gerade bei diesen Stoffen der Einwand, dass sich in dem durch den Funken hoch erhitzten Reaktionsgemisch primär Wasser bildet, das dann beschleunigend wirkt. Es wäre aber interessant, festzustellen, welche wasserstoffhaltigen oder wasserstofffreien Stoffe unzersetzt ebenso reaktionsbeschleunigend wie das Wasser wirken, und ob allen diesen Stoffen eine bestimmte gemeinsame Eigenschaft zukommt. Um diese Frage zu prüfen, müsste man die Katalyse an solchen Reaktionen studieren, die bei tiefen Temperaturen verlaufen, da man nur dann die Gewähr hat, dass die zugesetzten Stoffe nicht durch hohe, bei der Reaktion auftretende Temperaturen verändert werden. Man wird auf die Vermutung geführt, dass Substanzen, die wie Wasser eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen, besonders

---

c) Metalle und Gase.

Reaktion	Literatur
$Na + Cl_2$	Wanklyn, Chem. News **20**, 271.
$Na + O_2$ $K + O_2$	Holt und Sims, Journ. Chem. Soc. **65**, 434.
$Na + HCl$ $Al + HCl$	Cohen, Chem. News **54**, 102.

d) Gase und Gase.

Reaktion	Literatur
$H_2 + Cl_2$	Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 384. Mellor und Russel, Journ. Chem. Soc. **81**, 1279. Baker, Journ. Chem. Soc. **65**, 611. Bodenstein und Dux, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 319.
$H_2 + O_2$	Baker, Journ. Chem. Soc. **81**, 400.
$NO + O_2$ $(CN)_2 + O_2$ $NH_3 + HCl$	Baker, Journ. Chem. Soc. **65**, 611.

[1]) Trans. Roy. Soc. **175**, 617 (1884); Journ. Chem. Soc. **49**, 94, 384 (1886).

wirksam sein würden, da man daran denken kann, dass solche Stoffe, die wie bekannt durch ihr hohes Dipolmoment im Gaszustande ausgezeichnet sind, besonders leicht starke Änderungen in den Molekularfeldern hervorrufen und so chemische Umlagerungen wirksam vorbereiten. Es ist bekannt[1]), dass das komplanare, zweiquantige Orthohelium bei Anwesenheit von geringsten Verunreinigungen unbeständig ist. Diese chemisch aktive, alkaliähnliche, metastabile Heliumform erleidet durch den Zusammenstoss mit fremden, chemisch aktiven Molekülen, die mit ihr gewissermassen reagieren, so starke Änderungen ihres Atomfeldes, dass das Auswahlprinzip durchbrochen und der an sich nicht mögliche Übergang in das normale, gekreuzte, einquantige Helium ermöglicht wird. Man kann vermuten, dass die beschleunigende Wirkung des Wassers in manchen Fällen in einer analogen, die Reaktion ermöglichenden Änderung des normalen Molekülfeldes besteht, die es infolge seines hohen Dipolmomentes hervorzurufen besonders befähigt ist, und die sich nicht vollziehen kann, wenn sich die Moleküle in einem Raum befinden, der frei von den starken Feldern ist, die das Wassermolekül umgeben. So ist wohl seine katalysierende Wirkung bei der Bildung von Salmiak aus Salzsäure und Ammoniak und bei der Oxydation des Stickstoffmonoxydes zu Stickstoffdioxyd zu verstehen. Bei anderen Reaktionen wieder ist die Annahme der Bildung eines fassbaren Zwischenproduktes wahrscheinlicher. Als Beispiel sei die Einwirkung von Salzsäure auf Natrium genannt. Hier dürfte die Reaktion in zwei Stufen verlaufen:

$$\text{I.}\quad 2Na + 2H_2O = H_2 + 2NaOH$$

$$\text{II.}\quad NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Das freie Wasser wirkt wieder nach I. weiter. Auch bei der $CO + O_2$-Verbrennung haben Wieland[2]) und später v. Wartenberg[3]) es wahrscheinlich gemacht, dass Ameisensäure als Zwischenprodukt auftritt. Doch werden wir auf die Arbeiten dieser Forscher an anderer Stelle noch zu sprechen kommen.

Von einigen Forschern ist der Einfluss des Wassers auf photochemische Prozesse untersucht worden, jedoch nicht immer mit übereinstimmenden Resultaten. So teilen Dixon und Harker, Pringsheim und später Baker mit (siehe die Anmerkung), dass ein längere Zeit über Phosphorpentoxyd aufbewahrtes Gemisch von Chlor und

[1]) Franck und Reiche, Zeitschr. f. Physik **1**, 154 (1920).
[2]) Ber. **45**, 679, 2606 (1912).
[3]) Ber. **53**, 2192 (1920).

Wasserstoff nur langsam im Licht reagiert. Bodenstein und Dux[1]) dagegen konnten in ihrer äusserst sorgfältigen Untersuchung über die Bildungsgeschwindigkeit von Salzsäure aus ihren Komponenten einen Einfluss des Wassers zwischen 0·004 bis 2·3 mm Druck bei etwa 0·5 Atm. Gesamtdruck als nicht vorhanden erweisen. Die Verfasser sprechen die Vermutung aus, dass die von den erstgenannten Forschern beschriebene Verzögerung durch Anwesenheit von Sauerstoff, der etwa aus dem Phosphorpentoxyd stammen könnte, hervorgerufen wird. Nach Chapman und Mac Mahon[2]) hat Sauerstoff einen stark hemmenden Einfluss auf diese Reaktion. Le Blanc[3]) fand eine langsamere Vereinigung von schwefliger Säure und Chlor unter sonst gleichen Bedingungen im Lichte, wenn das Gemisch besonders trocken war. Wildermann[4]) beschreibt die gleiche Erscheinung für Kohlenoxyd und Chlor bei seinen Untersuchungen über die Bildung von Phosgen. Coehn und Becker[5]) finden einen erheblich verzögernden Einfluss der Trocknung auf die Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Lichte. Baker[6]) gibt an, dass unter besonderen Vorsichtsmassregeln hergestelltes und getrocknetes Knallgas innerhalb vieler Monate am Tageslicht keine Kontraktion erkennen liess, während ein feuchtes Vergleichsgemisch sich in derselben Zeit um $^1/_{23}$ seines Volumens kontrahierte. Weiterhin konstatierten Coehn und Sieper[7]), dass Kohlendioxyd durch ultraviolettes Licht nur zerlegt wird, wenn es vorher sehr sorgfältig getrocknet wurde.

Die in den letzten zehn Jahren entwickelte Hochvakuumtechnik, sowie die Anwendung tiefer Temperaturen geben die Möglichkeit, eine Reihe von Gasen ohne sehr zeitraubende Operationen und unter Vermeidung chemischer Reinigungs- und Trocknungsmethoden, die immer die Möglichkeit spurenweiser Verunreinigung in sich schliessen, äusserst rein und trocken darzustellen. Man durfte hoffen, aus dem photochemischen Verhalten der so dargestellten Substanzen neuen Einblick in die bei den einzelnen Reaktionen vorliegenden experimentellen und theoretischen Fragen zu gewinnen.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).
2) Journ. Chem. Soc. **95**, 959 (1909).
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 229 (1919).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 257 (1903).
5) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909).
6) Journ. Chem. Soc. **81**, 400 (1902).
7) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 397 (1916).
4

Als erste Reaktion wurde die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im ultravioletten Licht untersucht. Nach Dixon[1]) und Lothar Meyer explodiert ein im feuchten Zustand hoch explosibles Gemisch dieser Gase, das mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet ist, nicht mehr bei Zündung durch einen Funken. Wieland[2]) wies in einer Reihe von Arbeiten experimentell nach, dass eine grosse Anzahl von Oxydationsvorgängen in Wahrheit als Dehydrierungsvorgänge zu deuten sind. Für Kohlenoxyd zeigte er, dass dieses sich bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Wasser mit Palladiummohr unter Ausschluss des Luftsauerstoffes zu Kohlendioxyd oxydieren lässt. Er nimmt an, dass sich zuerst unter der Wirkung des Palladiums Ameisensäure bildet, der das Palladium sekundär den Wasserstoff entzieht. Wieland konnte Ameisensäure direkt nachweisen. Er deutet im Anschluss hieran die oben beschriebene Beschleunigung der $CO + O_2$-Verbrennung durch Wasserdampf dahin, dass sich auch bei hohen Temperaturen zuerst Ameisensäure bildet, die zu CO_2 dehydriert wird. Der freiwerdende Wasserstoff verbrennt zu Wasser und liefert die zur Explosion nötige Reaktionswärme. Wieland stützte seine Anschauung dadurch, dass er Ameisensäure direkt in der Flamme nachwies. v. Wartenberg konnte mit Sieg zusammen freien Wasserstoff bei der Verbrennung von feuchtem Kohlenoxyd feststellen und so die experimentelle Begründung des Wielandschen Reaktionsschemas vervollständigen.

Doch scheint uns trotz dieser Ergebnisse der Beweis, dass die Verbrennung bei hohen Temperaturen tatsächlich über Ameisensäure erfolgt, noch nicht geführt zu sein. Aus der Verbrennungswärme von Ameisensäure und Kohlenoxyd folgt die Wärmetönung der Reaktion

$$CO + H_2O = CO_2H_2 \text{ zu } 6720 \text{ cal.}$$

Berechnet man aus der Nernstschen Näherungsformel

$$\log K = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} + \Sigma\nu\, 1{\cdot}75 \log T + \Sigma\nu C$$

die Lage dieses Gleichgewichtes in der Flamme, deren Temperatur wir etwa zu 1000° C. annehmen wollen, so folgt:

$$\log \frac{(CO)(H_2O)}{(CO_2H_2)} = -\frac{6720}{4{\cdot}57 \cdot 1273} + 1{\cdot}75 \log 1273 + 3{\cdot}2 = +7{\cdot}3.$$

Da die Reaktion nach den Messungen v. Wartenbergs noch bei einem Wasserdampfdruck von 0·5 mm beschleunigt wird, wenn der

1) Loc. cit.

2) Loc. cit.

Partialdruck des Kohlenoxyds rund 500 mm beträgt, so folgt, wenn in der Gleichung die Konzentration des Kohlenoxyds gleich 100 gesetzt wird:

$$\log 100 + \log 0{\cdot}1 - \log x = + 7{\cdot}3$$
$$\log x = - 6{\cdot}3.$$

Oder mit anderen Worten, auf $1{\cdot}2 \cdot 10^8$ Moleküle Kohlenoxyd kommt erst ein Molekül Ameisensäure, eine so kleine Zahl, dass man sich nur schwer vorstellen kann, wie durch sie die ungeheure Beschleunigung hervorgerufen werden sollte. Man müsste eine ausserordentlich grosse Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit des Ameisensäurezwischenproduktes annehmen. Bei Zimmertemperatur, bei der Wieland arbeitete, errechnet sich

$$\log k = + 2{\cdot}2.$$

Und da ausserdem mit gesättigtem Wasserdampf (10 mm) gearbeitet wurde, so wird

$$\log 100 + \log \frac{100 \cdot 10}{760} - \log x = + 2{\cdot}2$$
$$\log x = - 0{\cdot}1.$$

Es kommen hier auf etwa 120 Moleküle Kohlenoxyd ein Molekül Ameisensäure. Hier ist also, wie auch aus Wielands Versuchen hervorgeht, mit grosser Sicherheit Ameisensäure als Zwischenprodukt anzunehmen. Um Wielands und v. Wartenbergs Annahme experimentell noch auf einem anderen Wege zu prüfen, als diese Forscher es getan haben, machte ich folgende zwei Versuche.

a) In ein Eudiometer mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit wurden einige Tropfen Ameisensäure gebracht; dann wurden etwa 2 ccm Sauerstoff eingelassen und durch Erwärmung die Ameisensäure verdampft. Obwohl das Mischungsverhältnis der Gase etwa stöchiometrisch war, wir also die günstigsten Explosionsmöglichkeiten wählten, fand keine Explosion des Ameisensäure-Sauerstoffgemisches statt, als wir mit einem kräftigen Funken zu zünden versuchten.

b) Da gegen diesen Versuch der Einwand gemacht werden konnte, dass in der Ameisensäure ($CO \,.\, H_2O$) das chemisch gebundene Wasser gewissermassen als verdünnendes, bei zu grossem Überschuss die Explosion daher verhinderndes Gas auftritt, so machten wir noch folgenden Versuch. 2 ccm Kohlenoxydknallgas im Verhältnis $CO : O_2 = 1 : 1$ wurden in ein Eudiometer über Wasser gebracht. Dann wurde das Eudiometer mittels elektrischer Heizung auf 90—100° erwärmt. Hierbei dehnten sich die Gase auf etwa $2{\cdot}7$ ccm $= 2 \cdot \left(1 + \frac{90}{273}\right)$ aus.

Wir liessen nun soviel Wasser verdampfen, dass das Gesamtvolumen 4·1 ccm betrug. Jetzt enthielt das Gemisch etwa 5% mehr Wasserdampf als es enthalten hätte, wenn statt $CO + H_2O$ Ameisensäure anwesend gewesen wäre. Ausserdem waren die Gase auf ein um rund 30% grösseres Volumen verteilt als bei Ameisensäure, was nachteilig auf die Explosionsfähigkeit wirken musste. Trotzdem konnten wir das Gemisch durch einen Funken zur Explosion bringen.

Es scheint nicht recht verständlich, dass, obwohl die Ameisensäure selber unter den oben geschilderten Bedingungen nicht explodiert, sich trotzdem aus Kohlenoxyd und Wasser erst Ameisensäure bilden soll, die dann weiter zu Kohlenoxyd umgesetzt wird und so die Explosion hervorruft. Vielmehr glauben wir im Gegensatz zu Wieland und v. Wartenberg, dass die Einwirkung des Wassers ein physikalischer etwa in der Deformation der Elektronenhüllen bestehender Vorgang ist, über den wir Genaueres noch nicht aussagen können. Dann würde auch die Zahl der Wassermoleküle massgebend sein für die Reaktionsbeschleunigung und nicht die Zahl der aus ihnen gebildeten Ameisensäuremoleküle. Das Verhältnis 1 : 1000 des Wassers zu den Kohlenoxydmolekülen würde eine Einwirkung verständlicher erscheinen lassen als das Verhältnis $1 : 10^8$ der Ameisensäuremoleküle zu den Kohlenoxydmolekülen. Der von Wieland erbrachte Nachweis der Ameisensäure in der Flamme ist verständlich; in den kälteren Partien (Wieland liess eine Kohlenoxydflamme z. B. gegen Eis brennen und wies Ameisensäure im abtropfenden Wasser nach) ist das Gleichgewicht soweit zur Seite der Ameisensäure verschoben, dass diese nachweisbar wird. Die von v. Wartenberg sichergestellte Anwesenheit von Wasserstoff in der Flamme würde aus dem Wassergasgleichgewicht $\frac{CO \cdot H_2O}{(CO_2) \cdot (H_2)}$ folgen, ohne dass man dabei notwendig die Annahme eines bestimmten Reaktionsmechanismus machen müsste. Gegenüber diesen Tatsachen scheint es uns geraten, die Auffassung dieser Reaktion, die Dixon gegeben und Wieland und v. Wartenberg scheinbar so sicher gestellt haben, fallen zu lassen, und die Annahme einer „physikalischen" d. h. etwa auf ihrem hohen Dipolmoment beruhenden Wirkung der Wassermoleküle an ihre Stelle zu setzen. Ein Raum, in dem sich Wassermoleküle befinden, hat nach dieser Anschauung um jedes Wassermolekül Stellen „hoher Dielektrizitätskonstante" d. h. Stellen, die die Felder der in sie geratenden Moleküle verzerren und sie so reaktionsfähig machen.

Coehn und Sieper zeigten, dass das thermische Gleichgewicht

$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$ durch die Einwirkung ultravioletten Lichtes verschoben wird. Und zwar fanden sie, dass ein von beiden Seiten erreichbares Gleichgewicht bei der Intensitätsverteilung des benutzten unzerlegten Lichtes sich bei 18% Zersetzung einstellte, wenn die verwendeten Gase durch äusserst langsames Überleiten über Phosphorpentoxyd weitgehend getrocknet waren. Bei einem feuchten Gemisch dagegen wurde nur eine Zersetzung von 0·1% gefunden. Es entsteht hier die Frage, ob diese Verschiebung des photochemischen Gleichgewichts bei Anwesenheit von Feuchtigkeit dadurch hervorgerufen wird, dass die Bildung des Kohlendioxyds aus Kohlenoxyd und Sauerstoff im Licht in ähnlicher Weise durch Wasserdampf beschleunigt wird, wie es von der thermischen Reaktion bekannt ist, oder aber, ob der Zersetzungsvorgang durch die Anwesenheit der H_2O-Moleküle auf bisher nicht bekannte Weise erschwert wird.

Zur Entscheidung dieser Frage belichteten Coehn und Sieper[1]) ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff, das vorher über Phosphorpentoxyd geleitet war. Sie stellten fest, dass dieses Gemisch sich mit gleicher Geschwindigkeit wie ein feuchtes Gemisch im Lichte zu Kohlendioxyd umsetzt. Es ist aber bekannt, dass erst ausserordentlich sorgfältig getrocknete Gemische, die mehrere Tage hindurch mit Phosphorpentoxyd in Berührung waren, nicht mehr explosibel sind, und es war für die hier vorliegende Frage von wesentlicher Bedeutung, festzustellen, ob ein Kohlenoxyd-Knallgasgemisch, das infolge seines hohen Trocknungsgrades mit dem Funken nicht mehr zu zünden war, auch im ultravioletten Lichte keine oder wenigstens eine herabgesetzte Vereinigungsgeschwindigkeit zeigen würde.

Die Anordnung zur Prüfung dieser Frage ist in einer früheren Arbeit des Verfassers beschrieben worden[2]). Es ergab sich, dass die photochemische Vereinigungsgeschwindigkeit unabhängig vom Trocknungsgrade der Gase ist. Es vereinigte sich z. B. ein Gemisch, das infolge weitgehender Trocknung durch einen Funken nicht mehr zu zünden war, photochemisch mit der gleichen Geschwindigkeit wie ein nicht getrocknetes, also explosibles Gemisch.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff unter dem Einfluss des kurzwelligen Lichtes anders wie die thermische Reaktion ohne Beteiligung von Wasserdampf direkt vor sich geht. Für die von Coehn und Sieper gefundene Verschiebung des Lichtgleichgewichtes bei Anwesenheit von

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Coehn und Tramm, Ber. 54, 1148 (1920).

Wasserdampf folgt daraus, dass ihre Ursache jedenfalls nicht in einer Beschleunigung des Vereinigungs-, sondern in einer Hemmung des Zersetzungsvorganges zu suchen ist.

Zweitens machten wir noch den Versuch, ein anderes Gas von hohem Dipolmoment der Kohlensäure zuzusetzen. Die Auswahl war beschränkt.

1. Sollte das Gas keine Wasserstoffatome enthalten, um den Einwand auszuschliessen, dass sich durch die Einwirkung des Lichtes primär Wasser bildet, das dann die Zerlegung verhindert.
2. Sollte sein Dipolmoment möglichst gross sein.

Diesen beiden Forderungen entspricht am besten das Schwefeldioxyd. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt.

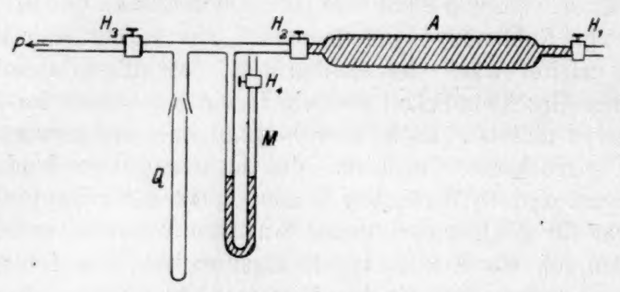


Fig. 1.

Die Apparatur (Fig. 1) wurde von H_3 aus unter ständigem Erhitzen mit einem Bunsenbrenner mit einer rotierenden Gaedepumpe ausgepumpt und getrocknet. Dann wurde A mit CO_2 gefüllt (bzw. mit CO_2, der 0·1% SO_2 zugefügt war). Die Kohlensäure, die aus $NaHCO_3$ durch Erwärmen entwickelt und durch Silbernitratlösung und Schwefelsäure gereinigt war, wurde 2—3 Tage in A über Phosphorpentoxyd getrocknet, dann wurde das ausgepumpte Quarzrohr Q mit ihr gefüllt. Die Belichtung erfolgte durch eine senkrecht brennende Quarzquecksilberlampe. Ein Zerfall des zugemischten SO_2 nach der Gleichung

$$3SO_2 = 2SO_3 + S$$

war hierbei nicht zu bemerken. Die unter Volumenvermehrung erfolgende Zersetzung der Kohlensäure konnte am Manometer M verfolgt werden. Bei vier hintereinander angestellten Versuchen ergab sich:

a) CO_2 ohne SO_2-Zusatz. 2 Tage getrocknet. Bei Belichtung in 3 Stunden 10% Zersetzung.

b) CO_2 mit $^1/_{10}$% SO_2-Zusatz. 5 Tage getrocknet. Bei Belichtung in $3^1/_2$ Stunden keine Zersetzung.

c) CO_2 ohne SO_2-Zusatz. 5 Tage getrocknet. Bei Belichtung in 2 Stunden 5% Zersetzung.

d) CO_2 mit $^1/_{10}$% SO_2-Zusatz. 8 Tage getrocknet. Bei Belichtung keine Zersetzung.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass im Falle der CO_2-Photolyse das SO_2 eine ähnliche Wirkung hat wie Wasser. Eine Störung der Reaktion durch die photochemische Eigenaktivität des Schwefeldioxydes ist bei der geringen Menge, in der dieser Körper anwesend war, nicht anzunehmen. Wenn diese Versuche auch unsere oben skizzierten Anschauungen von dem Hemmungsvorgange stützen, so muss doch zugegeben werden, dass sie ihn nicht streng beweisen. Dixon konnte zeigen, dass bei der thermischen Vereinigung von CO und O_2 durch Explosion ein Zusatz von SO_2 nicht beschleunigend wirkt. Thermisch hat also SO_2 keineswegs die gleiche Wirkung wie Wasser.

Im thermischen und photochemischen Reaktionsmechanismus bestehen überhaupt, wie z. B. auch schon die Unabhängigkeit der Vereinigungsgeschwindigkeit von CO und O_2 vom Wassergehalt im ultravioletten Lichte zeigt, wesentliche Unterschiede, die sich zum Teil sicher daraus erklären, dass photochemisch eine Anzahl singulär ausgezeichneter Moleküle, die sich durch Absorption eines Energiequantums gerade im angeregten Zustande befinden, an der Reaktion teilnehmen, während thermisch alle nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz mit einer bestimmten kinetischen Mindestenergie ausgestatteten Moleküle reagieren können. Es handelt sich also in dem einen Falle um Prozesse, die an einzelnen bestimmten Punkten des Gasgemisches verlaufen, während im anderen Falle die Reaktion über eine grössere Fläche oder das ganze Volumen des Gases sich hinzieht. Wichtig ist auch, dass im Falle einer thermischen Reaktion die katalysierenden Zusätze an der Energieverteilung beteiligt sind, während sie photochemisch sicher nur bei Zusammenstössen mit den speziell angeregten Molekülen wirken können. Ausserdem sind gegen die thermischen Messungen der Geschwindigkeit von Gasreaktionen allgemein die Einwände zu machen, dass

1. ein Nichtzustandekommen von Explosionen nicht etwa bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit Null geworden ist, sondern nur,

dass sie einen bestimmten Grenzwert unterschritten hat, dessen Überschreitung aber wegen des in der reagierenden Schicht stattfindenden Wärmeverlustes nötig ist, um die zur Explosion notwendige Minimaltemperatur dieser Schicht aufrecht zu erhalten,

2. dass die thermischen Reaktionen häufig garnicht im Gasraum verlaufen, sondern an den Wänden der Versuchsgefässe[1]), wo sie durch die dort haftenden Gase gewissermassen als durch ein Medium mit „höherer dissoziierender Kraft“ katalysiert werden. Es ist also z. B. garnicht ausgeschlossen, dass die thermokatalytischen Eigenschaften von Stoffen im Gaszustande davon abhängen, wie stark sie an den Gefässwänden adsorbiert werden, bzw. wie hoch die dissoziierende Kraft des an den Gefässwänden durch diese Adsorption entstehenden Reaktionsmediums ist. Die photochemischen Geschwindigkeiten sind dagegen Geschwindigkeiten, die wirklich im Gasraum gemessen werden. Daher muss es bei photochemischen Reaktionen von Bedeutung sein, wie dieser Gasraum, in dem sie stattfinden, beschaffen ist. Höchst interessant sind in dieser Beziehung Messungen über die Fluoreszenz von Joddampf[2]). Diese ist vollständig abhängig von fremden Zumischungen. Während im reinen Joddampf (abgesehen von Störungen durch die Jodmoleküle selbst bei höherem Druck) bei Erregung mit streng monochromatischem Lichte nur das Resonanzspektrum wieder ausgestrahlt wird, erscheint bei Zumischung fremder Gase das ganze kannellierte Bandenspektrum dieses Spektralgebietes. Das Maximum der Energieausstrahlung wird nach langen Wellen verschoben. Auch *Na-*, *S-*, *Se-*, *Te-*Dampf zeigen ein ähnliches Verhalten.

Man könnte daran denken, die Beeinflussung photochemischer Reaktionen durch den Zusatz von Fremdstoffen, wie z. B. H_2O oder SO_2 in unserem Falle, in Analogie zu diesen Tatsachen zu erklären. Ein CO_2-Molekül, das ein zur Dissoziation gerade ausreichendes Energiequant absorbiert hat ($\lambda = 207\ \mu\mu$), würde bei einem günstigen Zusammenstoss mit einem zweiten unangeregten CO_2-Molekül nach der Gleichung

$$(CO_2)_{\text{anger.}} + CO_2 = 2\,CO + O_2$$

zerfallen. Bei der Anwesenheit von H_2O wird aber entweder durch den Starkeffekt, den das mit hohem Dipolmoment begabte H_2O-Molekül hervorruft, oder durch Abgabe von Energie in Form von Rotations- bzw. Schwingungsquanten an die H_2O-Moleküle, das Energiequant

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 652 ff.

[2]) Siehe Pringsheim, Die Fluoreszenz, S. 42 ff., Springer, Berlin 1921.

des $(CO_2)_{anger.}$ soweit geschwächt, dass es nicht mehr die nötige Dissoziationsenergie zur Verfügung hat. Der hohe Druck des Gemisches, der eine gegenseitige Beeinflussung der CO_2-Moleküle wahrscheinlich erscheinen lässt, spricht allerdings dafür, dass die Annahme nicht so einfach Gültigkeit haben kann, wie es oben angenommen wurde. Man kann auch vermuten, wie Prof. Franck mir bei einer mündlichen Besprechung vorschlug, dass das angeregte Molekül sich primär mit einem zweiten Molekül CO_2 zusammenlagert zu $(CO_2 \ldots CO_2)_{anger.}$ Hierdurch würde der angeregte Zustand stabilisiert werden. Ein solches vielleicht metastabiles Zwischenprodukt würde dann durch irgendeinen Umstand (vielleicht Zusammenstoss oder Aufnahme von Energie oder dgl.) zerfallen nach der Gleichung

$$(CO_2 \ldots CO_2)_{anger.} = 2\,CO + O_2 .$$

Während es beim Zusammenstoss mit H_2O oder SO_2 nach der Gleichung

$$(CO_2 \ldots CO_2)_{anger.} + H_2O = 2\,CO_2 + H_2O + \text{Energie}$$

reagieren würde. Dabei kann die Energie sich als Translationsenergie oder in irgend einer anderen Form auf die Moleküle verteilen. Ich möchte es nicht unterlassen, auf die Ähnlichkeit hinzuweisen, die diese so geschriebene Reaktion mit der oben angeführten Deutung der Beschleunigung der Kohlenoxydverbrennung durch Wasser hat.

Photochemisch:

$$(CO_2 \ldots CO_2)_{anger.} + H_2O = 2\,CO_2 + H_2O + \text{Energie}.$$

Thermisch:

$$(CO \ldots O_2 \ldots CO)_{hohe\ Temp.} + H_2O = 2\,CO_2 + H_2O + \text{Energie}.$$

Die Energiebeträge sind gleich. Es können die Hemmung des photochemischen Zersetzungsvorganges und die Beschleunigung der thermischen Reaktionsgeschwindigkeit hiernach weitgehend ähnlich sein. Dass die Dinge allerdings, wie zu erwarten, doch noch komplizierter sind und jedenfalls keine völlige Identität besteht, geht aus dem Unterschied der thermischen und photochemischen Wirksamkeit des Schwefeldioxyds hervor.

Hohe photochemische Katalysatorwirksamkeit wird auf verschiedenen Eigenschaften der Stoffe beruhen. Ein hohes Dipolmoment dürfte an erster Stelle stehen.

Weiterhin untersuchten wir, ob der Quecksilberdampf bei der CO- und O_2-Vereinigung im ultravioletten Lichte die Rolle eines Lichtkatalysators spielt. Es war möglich, dass die Quecksilbermoleküle

primär aus dem eingestrahlten Lichte Energie absorbierten und diese sekundär durch Stossübertragung an das Kohlenoxyd oder den Sauerstoff abgaben. Hierdurch würde das System $CO + O_2$ für die vom Quecksilberdampf absorbierten Linien sensibilisiert werden[1]). Wenn diese Katalyse wirklich in erheblichem Masse stattfindet, so ist es möglich, dass die durch sie bedingte Reaktionsgeschwindigkeit die massgebende bei der Messung ist und nicht die durch Wasserdampf bewirkte. Es war also die Frage zu prüfen, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit Rg (d. h. die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit) sich etwa aus zwei Komponenten R_{Hg} und R_{H_2O} additiv zusammensetzt, bei denen der Index andeutet, dass die Reaktion einmal durch

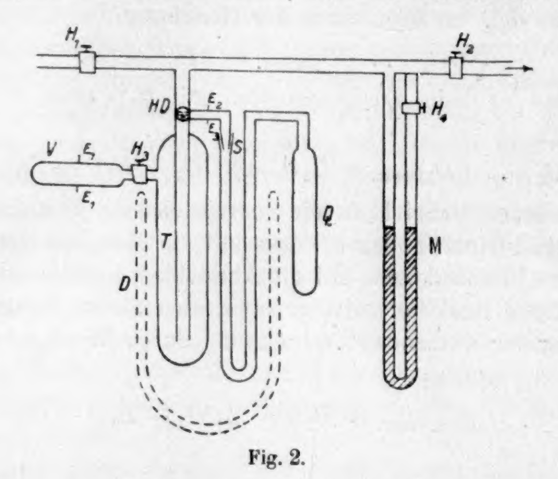


Fig. 2.

Wasserdampf und zweitens durch Quecksilberdampf beschleunigt wird. Überwiegt das Glied R_{Hg} sehr stark, so kann es möglich sein, dass ein Nullwerden des R_{H_2O}-Summanden einen so geringen Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit ausübt, dass wir es infolge der zu hohen Fehlergrenze unserer Anordnung nicht mehr bemerken konnten. In der ersten Apparatur[2]) war das $CO + O_2$-Gemisch mit'Quecksilberdampf aus dem Manometer gesättigt.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit eines von Quecksilberdampf freien Gemisches zu bestimmen, benutzten wir eine Apparatur (Fig. 2), die aus der Trockenflasche T, dem Manometer M, dem Vorversuchsgefäss V und dem durchsichtigen Quarzrohr Q bestand. Diese wurde zuerst

[1]) Franck, Zeitschr. f. Physik **11**, 161 (1922).
[2]) Coehn und Tramm, Ber. **54**, 1148 (1920).

durch den zur rotierenden Gaedepumpe führenden Hahn H_2 ausgepumpt und zur Erreichung möglichster Trockenheit, wie oben geschildert, verfahren. Dann wurde, nachdem H_3 und H_2 geschlossen und H_D so gestellt war, dass er das Quarzrohr abschloss, von H_1 aus die Apparatur mit dem *CO*- und O_2-Gemisch gefüllt und am Manometer *M* der Druck abgelesen. Durch eine halbe Drehung von H_D wurde jetzt *T* abgeschlossen und *Q* geöffnet, so dass es ausgepumpt und auch der schädliche Raum in H_D auf Vakuum gebracht werden konnte. Darnach wurde die ganze Apparatur, soweit wie es auf der Figur zu sehen ist, in ein Dewargefäss mit Kohlensäureaceton gestellt. Nach ein bis zwei Stunden wurde in einem Vorversuch durch Funken in *V* geprüft, ob der gewünschte Trocknungsgrad erreicht war. Gleichzeitig war auch der Quecksilberdampf sowohl aus *T* wie aus *Q* ausgekühlt und jetzt wurde das Quarzrohr *Q* mit dem trocknen Gemisch gefüllt, durch Funken bei E_2E_2 die einwandfreie Trocknung noch einmal festgestellt und darauf das wasserdampf- und quecksilberfreie Gemisch in *Q*, während die anderen Teile der Apparatur weiter gekühlt wurden und *T* und *Q* voneinander abgeschlossen waren, mit der senkrecht brennenden Quecksilberlampe bestrahlt. Die Vereinigung konnte aus der Druckdifferenz vor und nach der Bestrahlung und dem genau bekannten Volumen der einzelnen Apparatteile unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerdruckes berechnet werden. Dabei ergab sich bei zwei Versuchen

a) $2\,CO + O_2$, stöchiometrisch, *Hg* und H_2O frei. Bei Belichtung 3·9% Vereinigung in der Stunde.

b) $2\,CO + O_2$, stöchiometrisch, *Hg* und H_2O frei. Bei Belichtung 4·2% Vereinigung in der Stunde.

Diese Zahlen stimmen mit den bei den früheren Versuchen mit der gleichen Lichtquelle gefundenen, die 3·9%, 4% und 5% Vereinigung in der Stunde betrugen in Anbetracht der inkonstanten Lichtquelle völlig überein. Da die früheren Zahlen mit quecksilberhaltigen Gemischen gefunden wurden, ist damit gezeigt, dass das Quecksilber nicht in dem oben dargestellten Sinne durch Überlagerung der vom Wassergehalt abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit eine in Wahrheit nicht vorhandene Unabhängigkeit der photochemischen Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff von ihrem Wasserdampfgehalt vortäuscht, sondern dass jene Abhängigkeit tatsächlich nicht vorhanden ist. Wenigstens nicht vorhanden ist in denjenigen Wasserdampfdruckgebieten, in denen die thermische Reaktionsgeschwindigkeit erheblich mit dem Wassergehalt der Gasgemische variiert.

Anschliessend an die Versuche mit den Kohlenoxydsauerstoffgemischen wendeten wir uns der Frage zu, wie die dieser Vereinigung ähnliche Wasserstoff—Sauerstoff-Vereinigung im Lichte verlaufen würde, wenn die Gase sehr rein und trocken in Anwendung gebracht werden würden. Nach den sorgfältig ausgeführten Versuchen von Baker[1]) ist im Gegensatz zu Angaben von Dixon und Viktor Meyer die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff im hohen Grade abhängig von dem Gehalt des Gemisches an Verunreinigungen und an Wasserdampf. Baker konnte Knallgasgemische herstellen, die nicht mehr explodieren, ja sich in einzelnen Fällen nicht einmal mehr merklich vereinigten, wenn man die Röhren, in denen sie sich befinden, mit einem Bunsenbrenner auf Rotglut erhitzte. Ein in dem Gemisch zum Schmelzen gebrachter Silberdraht entzündet dieses nicht mehr. (Wohl aber wirkt Platin weiterhin katalysierend!) Die Vereinigung der Gase im Tageslicht ist unmerkbar klein geworden, während ein feuchtes Gemisch sich ziemlich schnell vereinigt. Es lag uns daran, erstens diese wichtigen Versuche Bakers zu wiederholen, um zu sehen, ob seine oder Dixons Angaben zu Recht bestehen. Dann wollten wir genau wie beim Kohlenoxydsauerstoff den Versuch machen, ob ein thermisch nicht oder verlangsamt reagierendes Gemisch im Quarzultraviolett seine Reaktionsgeschwindigkeit verändert hat. Ob also hier ein ähnlicher Unterschied im Reaktionsmechanismus besteht wie bei der Kohlendioxydbildung. Diese Frage war von Baker, der seine ultraviolett undurchlässigen Glasröhren dem Tageslicht ausgesetzt hatte, nicht berührt worden. Die experimentellen Bemerkungen in der Arbeit von Baker enthalten im wesentlichen nur eine Mitteilung über die Reinigung der verwendeten Gefässe und die Angabe, dass es nötig sei, das Knallgas aus reinster Barytlauge zu entwickeln, um jede Beimengung von Kohlensäure auszuschliessen. Da wir fanden, dass schon geringe Abweichungen von der im folgenden beschriebenen Ausführung den Erfolg der Versuche in Frage stellen, so sei die Reindarstellung des Knallgases etwas eingehender beschrieben. Das zu den Versuchen verwendete Knallgas wurde aus gesättigter Barytlauge durch Elektrolyse entwickelt. Man verwendet Barytlauge, um das Gas völlig kohlendioxydfrei zu erhalten, da schon die spurenweise Anwesenheit von Kohlendioxyd den Verlauf der Versuche stört. Bariumkarbonat ist in der gesättigten Lauge praktisch völlig unlöslich. Das zu diesen Versuchen verwendete Bariumhydroxyd war durch zwanzigmaliges Um-

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 400ff. (1902).

kristallisieren von allen Verunreinigungen befreit. Zur Umkristallisation wurde folgender Apparat verwendet (Fig. 3).

A und *B* sind zwei Kolben von 1·5 und 0·2 Liter Grösse, die vor dem Gebrauch durch 24stündiges Kochen mit Chromschwefelsäure, nachfolgendes Ausdampfen und Ausspülen mit Wasser, das ein Leitvermögen von $2 \cdot 10^{-6}$ besass, gereinigt waren. In *A* befand sich an der Wasserstrahlpumpe ausgekochtes Wasser vom obengenannten Leitvermögen. Bei S_1 ist mit einem Schliff ein Natronkalkrohr mit dem Hahn H_3 aufgesetzt worden. In den Kolben *B* wurde, nachdem längere Zeit kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat gesaugt war, eine heissgesättigte Lösung von Bariumhydroxyd einfiltriert und sofort

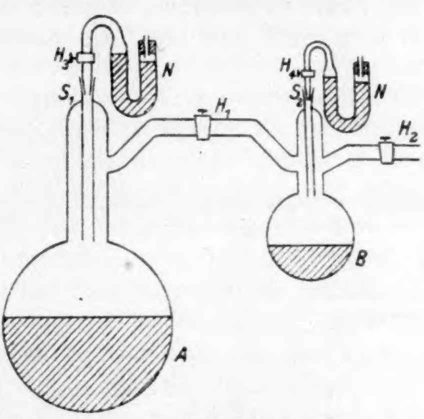


Fig. 3.

bei S_2 zum Schutz gegen die atmosphärische Kohlensäure gleichfalls ein Natronkalkrohr aufgesetzt. Das Auskristallisieren des Bariumhydroxyds wird durch Abkühlung des Kolbens *B* bewirkt, und da die Löslichkeit von $Ba(OH)_2 . (H_2O)_8$ sehr stark mit der Temperatur wächst, so bleibt im Vergleich zu der gesamten Menge in der kalten Lösung nur sehr wenig Hydroxyd gelöst. Man arbeitet verhältnismässig verlustfrei. Die Mutterlauge wird durch H_2 abdekantiert, durch den Hahn H_1 wird mittels Kippen der Apparatur wieder Wasser nach *B* gebracht, die Kristallmasse gewaschen, das Waschwasser abgegossen und darauf durch Erwärmen mit einer neuen Portion Wasser das Hydroxyd wieder in Lösung gebracht usw. Die Operationen sind schnell und leicht auszuführen, und man erhält auf diesem Wege ein äusserst reines Produkt, das auch frei ist von jeder sichtbaren Spur von Bariumkarbonat. Das verwendete Hydroxyd war nicht radioaktiv.

Bei der Entwicklung des Knallgases musste mit grösster Sorgfalt verfahren werden. Die von uns verwendete Apparatur ist in der folgenden Fig. 4 dargestellt. Sie besteht in der Hauptsache aus dem etwa 100 ccm grossen Elektrolysengefäss A, den beiden Phosphorpentoxydgefässen P_1 und P_2 und dem durch einen Schliff angesetzten eigentlichen Trockenrohre B, das aus Jenaer Glas hergestellt war. Die Apparatur war auf einem Brett montiert, so dass sie gekippt werden konnte. Die Verbindung der Apparatteile geschah durch Verblasen. Der ganze Apparat wurde zuerst bis zu dem Schliffe S mit Chromschwefelsäure gefüllt, 12 Tage stehen gelassen, dann wurde 10—12 Mal mit Wasser von der Leitfähigkeit $2 \cdot 10^{-6}$ nachgespült und die Apparatur, um sicher alle Säure zu entfernen, nachdem sie vorher evakuiert waren, mit dem Wasser gefüllt und drei Tage stehen gelassen. Nach

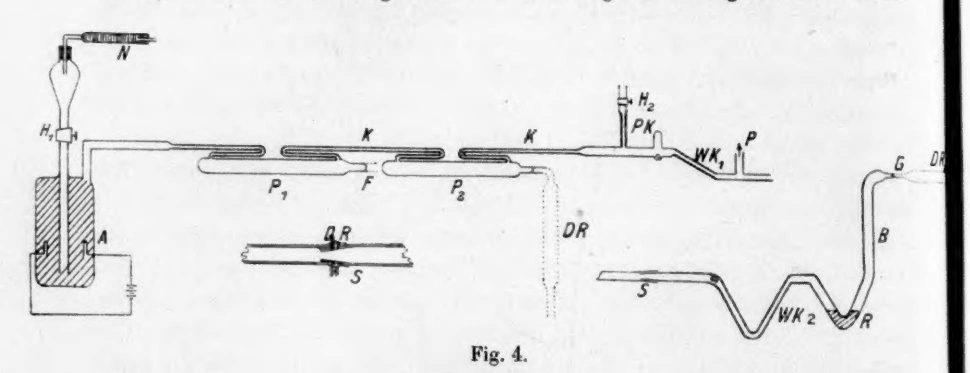


Fig. 4.

der Entleerung wurde ein langsamer Luftstrom, der vorher über Schwefelsäure und Natronkalk von Wasserdampf und von Kohlendioxyd befreit war, durch die Apparatur gesaugt und sie so unter Erwärmen mit einem Bunsenbrenner getrocknet. Jetzt erst wurde H_2 gefettet, die Kapillare WK geschlossen, indem Woodsches Metall in ihr zum Erstarren gebracht wurde, das Rohr P_1 durch F mit reinem Phosphorpentoxyd beschickt; in das Rohr P_2 wurde Phosporpentoxyd im Sauerstoffstrom aus DR (einem aus Jenaer Glas bestehenden Destillationsrohr) eindestilliert, dann wurde es gleichfalls zugeschmolzen. Nachdem noch einmal kohlendioxydfreie Luft längere Zeit durch den Apparat gesaugt war, wurde A mit 70 ccm einer gesättigten Lösung des reinsten Bariumhydroxydes gefüllt und das Natronkalkrohr aufgesetzt. Der Hahn H_1 war nur aussen gefettet, um eine Berührung der Lösung mit dem Hahnfett zu vermeiden. Die Kapillaren K sollten den Gasstrom gleichmässig machen. Die in der Figur zu kurz gezeichnete Kapillare

PK, die in Wahrheit 75 cm lang war, diente als Pufferkapillare gegen das Eindringen der Luft. Bei P war der Apparat an eine schnellwirkende Hochvakuumpumpe angeschlossen. S ist ein Quecksilberschliff von besonderer Bauart. Er verband die aus Thüringer Glas hergestellte Entwicklungsapparatur mit dem aus Jenaer Glas bestehenden Rohr B. Der Mantel des Schliffes trägt eine Quecksilberinne QR, die einen wirksamen Abschluss gegen das Eindringen der Luft bildet. Das Schliff hielt tagelang höchstes Vakuum und hat vor den üblichen Quecksilberschliffen den Vorteil, in jeder Lage verwendbar zu sein. Er wurde nach unseren Angaben von der Firma Mittelbach in Göttingen hergestellt. Das Rohr B wurde durch 24stündiges Erhitzen mit Chromschwefelsäure im Wasserbade, nachfolgendes halbstündiges Ausdampfen und Spülen mit Wasser (10^{-6} L.-V.) gereinigt und durch Durchsaugen eines schwefelsäuretrockenen Luftstromes unter starkem Erhitzen getrocknet. Dann wurde es in S an die Apparatur angesetzt. Aus DR_2 wurde im trocknen Sauerstoffstrom Phosphorpentoxyd eindestilliert, nachdem vorher das Rohr in phosphorpentoxydtrocknem Sauerstoffstrom längere Zeit auf Rotglut erhitzt war. Das Phosphorpentoxyd sammelte sich bei R; die Wände von B wurden in dem oberen Teile durch kräftiges Erhitzen wieder von jeder Spur des dort von der Destillation haftenden Phosphorpentoxyds befreit. Dann wurde bei G abgeschmolzen und das Rohr B bis auf ein Vakuum von 10^{-6} mm evakuiert. Nachdem endlich auch die Abzweigstelle zur Pumpe abgeschmolzen war, wurde das Woodsche Metall in WK_1 zum Schmelzen gebracht. Das Knallgas, das vorher zur Verdrängung der Luft aus der Apparatur mehrere Tage lang mit einer Stromstärke von 0·3 Ampere entwickelt und durch die Kapillare PK in die Atmosphäre entwichen war, füllte jetzt (H_2 war dabei selbstverständlich geschlossen) das Rohr B an. Nach Verschliessen der Kapillare WK_2 mit Woodschen Metall wurde der Schliff auseinander genommen und sicherheitshalber die Kapillare WK_2 oberhalb des Woodschen Metalles abgeschmolzen. So wurden drei Röhren hergestellt, die im Dunkeln, um jede Neubildung von Wasser durch Licht auszuschliessen, — die nach Baker zu befürchten war, — drei bis vier Wochen aufbewahrt wurden.

Um jetzt zu prüfen, ob die thermische Reaktionsgeschwindigkeit so herabgesetzt worden war, wie Baker es beschreibt, wurden die Röhren wagerecht in ein Stativ gespannt und mit der entleuchteten Flamme eines Teclubrenners am oberen Ende erhitzt. Erst nachdem das Jenaer Rohr 10 bis 15 Sekunden auf Rotglut erhitzt war, setzte eine langsame Reaktion ein. Ein Flämmchen durchlief das 15 cm

lange Rohr in etwa $^1/_4$ Sekunde. Eine Detonation war nicht zu hören. Alle drei Röhren verhielten sich gleich. Ein mit feuchtem, unreinem Knallgas gefülltes abgeschmolzenes Rohr dagegen wurde unter starkem Knall zertrümmert. Baker, der sich 10 Jahre mit diesen Versuchen beschäftigt und wohl eine grosse Anzahl von Röhren untersucht hat, gibt an, dass es ihm gelungen sei, bei Rotglut bisweilen überhaupt keine merkliche Vereinigung mehr zu erhalten. Jedenfalls zeigte auch unser Knallgas eine ausserordentlich starke Herabsetzung der Vereinigungsgeschwindigkeit. Baker gibt an, dass er in einigen Fällen die gleiche merkwürdige Erscheinung der langsamen Vereinigung beobachtet hat, die wir eben beschrieben haben. Da sich bei dieser Reaktion ja Wasser bildet, sollte man eigentlich erwarten, dass dieses die Reaktion ebenso beschleunigt wie Wasser, das von vornherein vorhanden ist. Das ist aber, wie wir uns überzeugen konnten, nicht der Fall. Doch scheint die Erklärung dieser beim ersten Anblick so merkwürdigen Erscheinung nicht allzuweit zu liegen. Die Verbrennung schreitet von Schicht zu Schicht fort. In der verbrennenden Schicht ist Wasser natürlich vorhanden, doch kann es nicht so schnell in die nächste, infolge ihrer Trockenheit noch reaktionsträge Schicht diffundieren, um diese zu einer so schnellen Reaktion zu bringen, dass durch die plötzlich auftretende Erwärmung eine Explosionswelle hervorgerufen werden könnte. Das gebildete Wasser ist eben in den verbrannten und nicht in den verbrennenden oder noch unverbrannten Schichten enthalten.

Um nun die Frage zu prüfen, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit des trocknen reinen Knallgases zu der Reaktionsgeschwindigkeit eines feuchten Gemisches im ultravioletten Lichte verhält, wurde reinstes Knallgas aus der obigen Apparatur entnommen und wieder ganz wie oben beschrieben in einer Röhre B aufgefangen, die aber jetzt aus Quarzglas bestand. Nach dreiwöchentlicher Trocknung wurde das Knallgas mit der stehenden, ungekühlten Heraeusschen Quarzlampe bestrahlt. Gleichzeitig wurden drei feuchte Gemische von Knallgas vor der gleichen Lampe belichtet. Hierbei zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit aller Gemische unterschiedslos die gleiche war. Die Vereinigung betrug etwa 20% nach fünfstündiger Belichtung. Man beobachtet also beim Wasserstoffknallgas die gleiche Erscheinung wie beim Kohlenoxydknallgas. Die thermischen Reaktionsgeschwindigkeiten variieren mit dem Gehalt an Wasserdampf in weiten Grenzen. Unterhalb eines gewissen H_2O-Gehaltes verschwindet für beide Gasgemische die Explosionsfähigkeit. Bestrahlt man aber der-

artig hochgetrocknete nicht explosible Gemische mit kurzwelligem Lichte, so zeigt sich, dass die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit völlig unabhängig vom H_2O-Gehalt der Gemische ist. Wir haben früher beschrieben[1]), dass in unmittelbarer Umgebung der Funkenbahn bei CO und O_2 eine geringe Vereinigung auch in den trockensten Gemischen nachweisbar ist. Wenn man den Zustand der Moleküle im Funkenband, in dem sie ja ionisiert bzw. angeregt vorkommen und in dem sie auch eine hohe kinetische Energie besitzen, kurz als „hocherhitzt" bezeichnet, so würde die Beobachtung der Vereinigung im Funken aussagen, dass bei sehr hohen Temperaturen die sonst nicht reaktionsfähigen Gase doch noch eine genügende Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Durch ultraviolettes Licht angeregte Moleküle mit hohem Energiegehalte sind aber wohl vergleichbar mit diesen „hocherhitzten" Molekülen, da Übergänge von kinetischer in strahlende Energie bzw. in die Energie chemischer Verschiebungen im Moleküle nach den Arbeiten von Franck, Haber und anderen Forschern möglich sind. Und es scheint nicht unverständlich, dass diese angeregten Moleküle gleich den Molekülen in der Funkenbahn ihre Reaktionsfähigkeiten behalten haben.

Wir kommen nun zu dem zweiten Teil unserer Untersuchung, der sich mit der Aufgabe beschäftigt, experimentell festzustellen, wie sich bei den bekannten photochemischen Gasreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten unter Verwendung der gleichen Lichtquelle verhalten, wenn

a) sehr reine trockne Gase,
b) sehr reine feuchte Gase

zur Anwendung gebracht werden. Zur Untersuchung gelangten

1. Die Bildung von Ozon aus Sauerstoff im ultravioletten Licht.
2. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Salzsäure im sichtbaren Licht.
3. Die Zersetzung von Salzsäure im ultravioletten Licht.
4. Die Zersetzung von Bromwasserstoffsäure im ultravioletten Licht.
5. Die Zersetzung von Jodwasserstoffsäure im ultravioletten Licht.
6. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen im sichtbaren Licht.
7. Die Vereinigung von schwefliger Säure und Chlor zu Sulfurylchloryd im sichtbaren Licht.

---

[1]) Siehe auch die Untersuchungen von Loth. Meyer.

Eine Besprechung der Literatur werden wir bei der Mitteilung der Versuchsresultate, die die einzelnen Reaktionen ergeben haben, vornehmen.

Bevor wir jedoch auf diese eingehen, scheint es uns geboten, die allgemeine Methodik zu besprechen, nach der die Reindarstellung der Gase, ihre Mischung und ihre Belichtung erfolgte. Die zu diesen Versuchen verwendete Apparatur setzte sich aus vier Hauptteilen zusammen. Und zwar bestand sie

a) Aus der Einrichtung zur Erzeugung und Messung des für die Versuche notwendigen Hochvakuums.

b) Aus der Anordnung zur fraktionierten Destillation der Gase im Hochvakuum bei tiefen Temperaturen.

c) Aus den Entwicklungs- und Vorreinigungsgefässen für die einzelnen Gase und

d) Aus der Apparatur zu ihrer Mischung und Belichtung.

Die Hochvakuumanlage bestand aus einer Vorpumpe und einem Hanff- und Buestschen Aggregat von Quecksilberstrahl- und Kondensationspumpe, sowie einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle. Die Messung des Vakuums geschah mittels einer Elektronenröhre (Erfüllung des Langmuir-Schottkyschen Gesetzes) oder einer mit 200000 Volt betriebenen Geisslerröhre. Das benutzte Vakuum betrug 10^{-7} mm.

Zur fraktionierten Destillation der Gase verwendeten wir die in der folgenden Fig. 5 dargestellte Anordnung, die bei P durch Verblasen an die Hochvakuumleitung angeschlossen war.

Sie bestand hauptsächlich aus den 4 U-Röhren U_1, U_2, U_3, U_4, dem Vorratsgefäss V und dem Manometer M, das Quecksilber enthielt. Vor der Verwendung wurde der Apparat mit heissem Seifenwasser und Bürsten von groben Verunreinigungen befreit, dann mit Chromsäure gefüllt 24—48 Stunden sich selbst überlassen, und nachdem er mit gutem doppelt destilliertem Wasser reichlich nachgespült war, durch Erhitzen und Durchleiten eines staubfreien, schwefelsäuretrockenen Luftstromes getrocknet. Der gereinigte Apparat wurde an die Hochvakuumleitung angeschlossen, bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mm ausgepumpt und dann mit einem Bunsenbrenner stark erhitzt. Dabei ging das Vakuum wieder zurück, weil die Gase die an den Glaswänden adsorbiert waren, jetzt in das Vakuum eintraten. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis nach Abstellen der Pumpe sich das Vakuum bei etwa $^1/_4$ stündigem kräftigen Erwärmen nicht mehr verschlechterte. Durch den Dreiwegehahn DH wurde nunmehr das betreffende Gas in den

Apparat eingeleitet und in U_1 über flüssiger Luft kondensiert (einer unwesentlichen Änderung die sich für die nicht kondensierbaren Gase CO und H_2, sowie für den nur bis zu einem beträchtlichen Druck kondensierbaren Sauerstoff ergab, sei später Erwähnung getan). Während der Kondensation wurde durch H_1 ausgepumpt, um die von der Entwickelung herrührenden fremden Gasreste (Stickstoff—Sauerstoff usw.) zu entfernen. Wir sammelten durchschnittlich etwa 5 ccm Kondensat in U_1 an, ehe der Dreiwegehahn wieder geschlossen wurde. War eine genügende Menge Kondensat vorhanden, so wurde die flüssige Luft durch Alkohol-Kohlensäure ersetzt und während immer weitergepumpt wurde, etwa 1 ccm Kondensat in eine Gasfalle, die vor der Pumpe sich befand und mit flüssiger Luft gekühlt war, eindestilliert. Der Gasstrom, der hierbei von U_1 aus durch die Apparatur strich, ver-

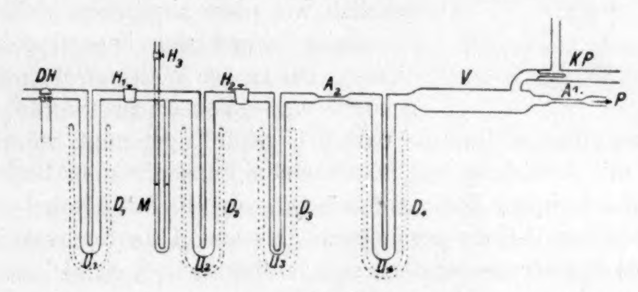


Fig. 5.

drängte noch die Reste von fremden Gasen, die trotz des Pumpens anwesend waren. Nachdem wir $^1/_5$ des Kondensates als „Vorlauf" verworfen hatten, wurden $^2/_5$ als mittlere Fraktion in U_2 aufgefangen, wobei dieses U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt wurde, während H_2 geschlossen war und die U-Röhren $U_3 \cdot U_4$ sowie das Vorratsgefäss V auf Hochvakuum gehalten wurden. Um das Vorratsgefäss V mit einem Gas von bestimmtem Druck zu füllen, wurde bei A_1 abgeschmolzen, der Hahn H_1 geschlossen, H_2 geöffnet, das Dewargefäss von U_2 entfernt und solange gewartet, bis sich am Manometer das etwa 1·5 fache des gewünschten Druckes eingestellt hatte. Darauf wurde H_2 geschlossen und das Dewargefäss wieder über das U_2-Rohr geschoben. Das Gas, das sich jetzt in V befand, war noch nicht einwandfrei sauber genug, da es

1. mit dem Hahn H_2, der gefettet sein musste, in Berührung gekommen war,
2. aus dem Manometer Quecksilberdampf erhalten konnte.

Deshalb kondensierten wir es noch einmal im U-Rohr U_3 mit flüssiger Luft, erwärmten V und U_4, um etwa am Glase adsorbierte Verunreinigungen dadurch auch nach U_3 zu treiben, warteten $^1/_2$ Stunde, schoben jetzt ein Dewargefäss mit flüssiger Luft über das U-Rohr U_4 und tauchten U_3 in ein Gemisch von Kohlensäurealkohol (— 80°) oder von schmelzenden Aceton (— 126°), fraktionierten etwa $^2/_3$ des Kondensates nach U_4 hinüber und schmolzen bei A_2 ab. Das in V aufbewahrte Gas wurde für die Versuche verwendet. Auf eine etwas abweichende Weise wurde das Wasser dargestellt, das wir bei den Versuchen mit feuchten Gasen verwendeten. Die Reinigung der Apparatur geschah wie oben angegeben (siehe Fig. 6).

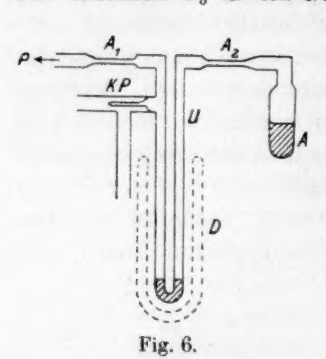


Fig. 6.

In A befand sich doppelt destilliertes Wasser, das an der Wasserstrahlpumpe ausgekocht war. Von P aus wurde mit der Hochvakuumpumpe (Gasfalle natürlich gekühlt) gepumpt, während der Apparat mit Ausnahme von A mit einem Bunsenbrenner hoch erhitzt wurde. Nach einiger Zeit wurde ein Dewargefäss mit Alkohol—Kohlensäure über das U-Rohr geschoben. Das aus A im Hochvakuum verdampfende Wasser kondensierte sich luftfrei im U-Rohr. Dieses wurde, wenn sich eine ausreichende Menge Wasser gesammelt hatte bei A_1 und A_2 abgeschmolzen.

Wir müssen jetzt noch einige Worte über die Methoden sagen, nach denen die einzelnen zu den Versuchen verwendeten Gase dargestellt wurden.

a) Sauerstoff (siehe Fig. 7).

Dieser wurde elektrolytisch entwickelt und über heissem Palladiumasbest vom Wasserstoff befreit. Nachdem er 3 Stunden bei einer Stromstärke von 4 Ampère zur Verdrängung der Luft durch H_2, DH, H_1 fortgeströmt war, wurde er, während H_1 geschlossen war, in U_1 über flüssiger Luft kondensiert. Von dem Kondensat wurde $^1/_5$ abgepumpt, dann der Hahn H_2 in der Apparatur Fig. 5 geschlossen und $^2/_5$ des Kondensates nach U_2 destilliert, darauf wurde A_1 abgeschmolzen. Wir konnten, da flüssiger Wasserstoff leider nicht zur Verfügung stand, den Sauerstoff, nachdem das Vorratsgefäss V mit ihm gefüllt war, nicht wieder kondensieren. Deswegen geschah hier die Füllung so, dass das U-Rohr U_3 während der Füllung mit Kohlensäure—Alkohol gekühlt

wurde. Wir liessen, bevor abgeschmolzen wurde, den Sauerstoff noch längere Zeit mit dem gekühlten Gefäss U_3 in Berührung, um etwaigen

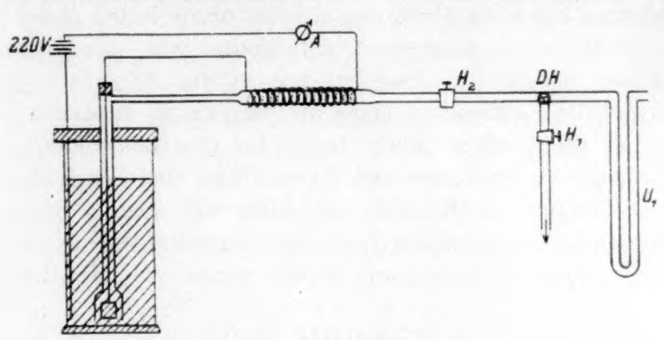


Fig. 7.

vom Hahnfett oder Quecksilber herrührenden Verunreinigungen Zeit zu lassen, sich in U_3 zu kondensieren. Schliesslich wurde das Vorratsrohr V bei A_2 abgeschmolzen.

b) Wasserstoff.

Die Entwicklung erfolgte genau, wie wir sie beim Sauerstoff beschrieben haben. Da jedoch Wasserstoff nicht kondensierbar war, so wurde nach und nach U-Rohr nach U-Rohr mit Wasserstoff von steigendem Druck gefüllt. In jedem U-Rohr war der Wasserstoff etwa $^1/_2$ Stunde mit der flüssigen Luft in Berührung. Im Ganzen wurde er etwa $2^1/_2$ Stunden ausgekühlt.

c) Kohlenoxyd (siehe Fig. 8).

Im Kolben befand sich reinste konzentrierte Schwefelsäure. Die Waschflaschen waren mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt. *St* ist

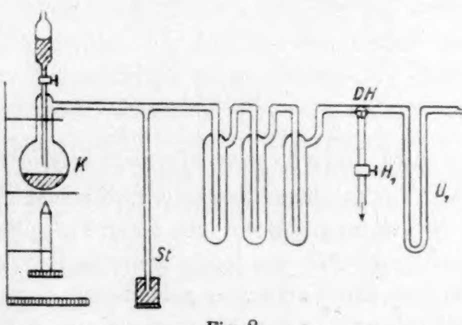


Fig. 8.

ein Quecksilbersteigrohr. Während von H_1 mit der Wasserstrahlpumpe die Entwickelungsapparatur ausgepumpt wurde, erhitzten wir die Schwefelsäure auf etwa 150°, um sie von absorbierten Gasen zu befreien. Nachdem sie wieder auf 50° erkaltet war, wurde durch den Tropftrichter ausgekochte Ameisensäure in die Apparatur gebracht. Das entwickelte Kohlenoxyd füllte die evakuierte Apparatur an und entwich bei genügendem Druck durch das Quecksilber-Steigrohr *St.* Jetzt wurde wieder evakuiert und dieses Füllen und Evakuieren 10 bis 12 mal wiederholt. Schliesslich schickten wir noch 1 Stunde lang einen langsamen CO-Strom durch die Entwickelungsgefässe. Die Trocknung in dem Hochvakuumapparat erfolgte genau wie beim Wasserstoff.

d) Schweflige Säure.

Diese wurde direkt einer Bombe entnommen, die schon halb entleert war und ein völlig luftfreies Gas lieferte. Die fraktionierte Destillation erfolgte wie oben angegeben.

e) Salzsäure (siehe Fig. 9).

Der Kolben *K* wurde durch den Dreiwegehahn auf Hochvakuum gepumpt. Dann liessen wir durch den Tropftrichter reinste konzentrierte Salzsäure eintreten, die, wie wir uns vorher überzeugt hatten, vollständig chlorfrei war. Die im Vakuum abdampfende gasförmige Salzsäure wurde in U_1 kondensiert und von dort aus fraktioniert dedestilliert.

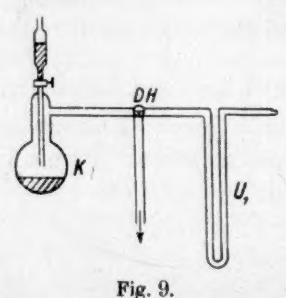


Fig. 9.

f) Brom- und Jodwasserstoffsäure (siehe Fig. 10).

Sie wurden wie die Salzsäure hergestellt. Nur war zwischen Kolben und U-Rohr ein 50 cm langes Rohr, das roten Phosphor auf Glaswolle verteilt enthielt, eingeschaltet, um freies Brom und Jod zurückzuhalten. Die Hähne waren bei den Versuchen mit diesen Gasen mit Vaseline gefettet, von der Bodenstein angibt, dass sie von Jodwasserstoffsäure

nicht angegriffen wird. Wir konnten feststellen, dass bei der von uns angewendeten weissen Vaseline ein geringer Angriff doch stattfindet. Andere Fette, auch das sonst benutzte Hahnfett nach Stock (ein Teil Bienenwachs, fünf Teile wasserfreie Lanoline), das sich in anderen Fällen recht gut bewährte, waren hier unbrauchbar. Der rote Phosphor befreite die Gase nicht vollständig von Brom und Jod. Wir

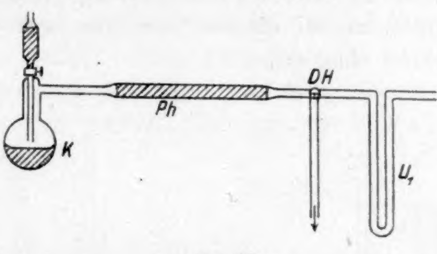


Fig. 10.

konnten stets einen leichten Anflug von Brom oder Jod im ersten U-Rohr noch feststellen. Aber schon der nur einmal fraktionierte Brom- oder Jodwasserstoff war völlig frei von diesen Zersetzungsprodukten. Durch den Jodwasserstoff wird das Quecksilber im Manometer ein wenig angegriffen, was leider in unserer Anordnung nicht zu vermeiden war, jedoch infolge der beschriebenen Nachfraktionierung ohne Bedeutung blieb.

g) Chlor.

Das Gas wurde in der in Fig. 11 dargestellten Apparatur entwickelt. Im Kolben *K* befand sich festes Kaliumbichromat. Die Waschflaschen *II* und *III* waren mit Wasser gefüllt. In dem Glasrohr *G* befanden sich Glaskugeln, das Rohr wurde während der Chlorentwicklung stark erhitzt, um die Chloroxyde zu zersetzen. *V* ist ein mit Eiskochsalz gekühltes U-Rohr, das den Zweck hat, dem Gase die Hauptmenge von Wasserdampf zu entziehen. *Ca* ist ein Chlorcalciumrohr. Es braucht nicht besonders bemerkt zu werden, dass alle Teile der Entwicklungsapparatur Glas an Glas verschmolzen waren. Nachdem die Apparatur mit einer Wasserstrahlpumpe ausgepumpt war, liessen wir durch den Tropftrichter Salzsäure 1 : 1 mit Wasser verdünnt eintreten und erwärmten *K* auf etwa 50°. Die einsetzende Chlorentwicklung liessen wir sechs Stunden andauern. In der Waschflasche *I*, die in einem Gefässe mit schmelzendem Eis stand, wurde das aus *K* verdampfende Wasser kondensiert. Sie füllte sich in den

sechs Stunden etwa zur Hälfte. Während dieser Zeit blieb die Wasserstrahlpumpe dauernd in Tätigkeit. Nachdem wir schliesslich annehmen konnten, dass das Chlor möglichst alle fremden Gase aus der Entwicklungsapparatur verdrängt hatte, wurde durch Öffnen des Dreiwegehahnes *HD* der Chlorstrom in das U-Rohr U_1 geleitet und über flüssiger Luft kondensiert. Das Gas enthielt nur so wenig Sauerstoff, dass die Funkenstrecke in der Vakuumleitung etwa $^1/_{1000}$ mm Druck anzeigte. Das Hahnfett bei diesen Versuchen war nach einer Vorschrift Bodensteins chloriert.

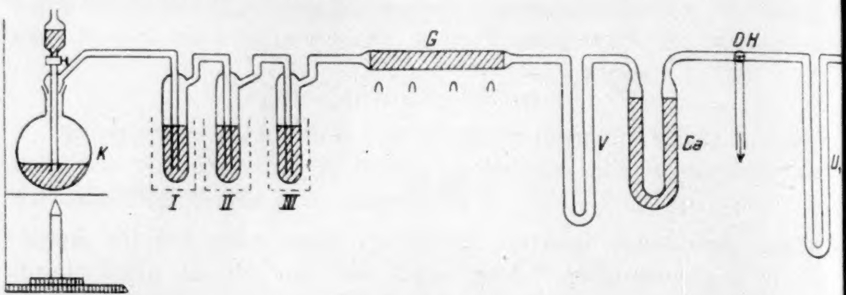


Fig. 11.

Es kam nun darauf an, die Gase, deren Darstellung und Reinigung wir beschrieben haben, in Quarzröhren zu füllen, in denen sie dem ultravioletten Lichte ausgesetzt werden sollten. Dabei durften wir sie natürlich nicht mit Hähnen oder gefetteten Schliffen in Berührung bringen, wenn nicht die ganzen, oben geschilderten Vorsichtsmassregeln illusorisch werden sollten. Zur Lösung dieser Aufgabe diente die in der folgenden Fig. 12 dargestellte Apparatur. An ein Glasgestell, das die Gasvorratsflaschen V_1, V_2 und V_w trägt, sind vermittels eines Schliffes mit Quecksilberrinne, wie er oben Fig. 4, S. 373 beschrieben ist, die drei Quarzröhren Q_1, Q_2, Q_3 angesetzt. (Die Vorratsflaschen sind stark schematisiert gezeichnet. In Wirklichkeit haben sie die Form wie in Fig. 5.) Die Reinigung der Apparatur geschah vor jedem Versuche durch mehrstündiges Erwärmen mit Chromsäure, Nachspülen mit doppeltdestilliertem Wasser und Trocknen wie oben beschrieben. Dann wurde die Apparatur von *P* aus mit der Hochvakuumpumpe ausgepumpt, stark erhitzt und schliesslich bei A_1 abgeschmolzen. Die Vorratsgefässe waren mit Kapillarverschlüssen versehen, die durch ein in einem Glasröhrchen eingeschmolzenes Stückchen Eisen zertrümmert werden konnten. Wurden die Gase feucht untersucht, so war auch noch das gestrichelt gezeichnete Wasservorratsgefäss V_w angesetzt.

In diesem Falle wurde zuerst die Kapillare des Wassergefässes zertrümmert und dieses nach einiger Zeit, wenn sich in der Apparatur der der Zimmertemperatur entsprechende Wasserdampfdruck eingestellt hatte, bei A_2 abgeschmolzen. Die Zertrümmerung der Kapillaren erfolgt nur dann glatt, wenn sie ausserordentlich fein ausgezogen sind. Da wir fanden, dass die Durchmischung der Gase in den Quarzröhren oft ungenügend war, so tauchten wir nach dem Zertrümmern der Kapillaren die Röhren in Kohlensäurealkohol, kondensierten die Gase und verdampften schnell durch Eintauchen in Wasser von Zimmertemperatur. Hierdurch erreichten wir eine zufriedenstellende Durchmischung. Schliesslich wurden die einzelnen Versuchsquarzröhren bei

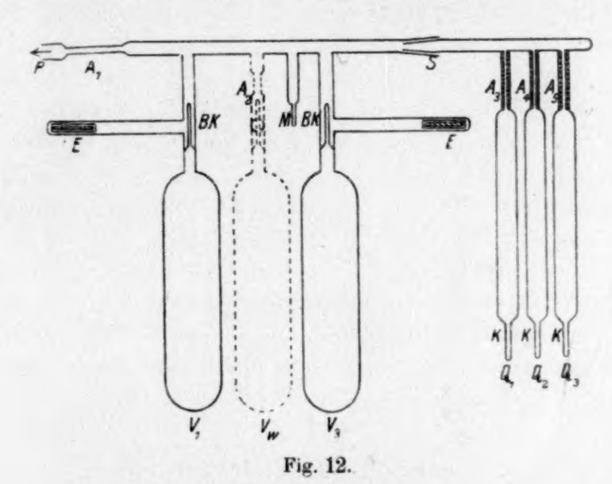


Fig. 12.

A_3, A_4, A_5 mit einem Leuchtgassauerstoffgebläse abgeschmolzen und waren jetzt zur Belichtung bereit.

Die eben geschilderten Anordnungen gaben also die Möglichkeit, die oben gestellte Frage experimentell zu prüfen: Wie bei den bekannten photochemischen Gasreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten sich bei Benutzung der gleichen Lichtquelle ändern, wenn

a) sehr reine trockne Gase,

b) sehr reine feuchte Gase

zur Anwendung gebracht werden. Um uns von dem Grade der Trockenheit, den wir in unserer Anordnung erreichen konnten, ein ungefähres Bild zu machen, untersuchten wir ein Kohlenoxydknallgasgemisch, das mit dieser Apparatur hergestellt uns als Standardgemisch diente, auf seine Explosionsfähigkeit. Der einzige Unterschied gegen die eigent-

lichen photochemischen Untersuchungen bestand darin, dass das $CO + O_2$-Gemisch nicht in ein Quarz-, sondern in ein Glasrohr mit Platindurchschmelzstellen eingeschlossen wurde. Wie sich beim Explosionsversuch erwies, waren die Gase so trocken, dass sie bei 740 mm Druck weder explosibel, noch entzündbar waren. Wir können also von den im folgenden beschriebenen Trockenversuchen aussagen, dass die zu ihnen verwendeten Gase höchstens den Feuchtigkeitsgehalt besassen, den nicht explosibles Kohlenoxydknallgas noch enthält. Aus später anzuführenden Tatsachen ergab sich sogar, dass ihr Feuchtigkeitsgehalt beträchtlich unter 0·004 mm Wasserdampfdruck lag. Bei den mit gesättigtem Wasserdampf angestellten Versuchen war der Wassergehalt der einzige Faktor, der eine Änderung im Reaktionsverlauf bewirken konnte. Es bestand bei unserer Anordnung keine Möglichkeit, dass mit dem Wasser irgendwelche anderen Gasreste in die Apparatur gelangen konnten, da der aus V_w (s. Fig. 12) in die Quarzröhren strömende Wasserdampf bis zu 10^{-6} mm sicher luft- und fremdgasfrei war. Um ein Bild von dem Einfluss der Feuchtigkeit zu bekommen, verfuhren wir so, dass wir drei Quarzröhren mit trockenen Gasen und drei Quarzröhren mit feuchten Gasen unter sonst gleichen Bedingungen entsprechende Zeiten belichteten und feststellten, wie weit die Reaktion in den einzelnen Röhren fortgeschritten war. Aus drei derartigen Beobachtungen konnten wir die Reaktionsgeschwindigkeit der feuchten bzw. trockenen Gase annähernd bestimmen und den Einfluss des Wasserdampfes auf die Reaktion feststellen.

1. Sauerstoff-Ozongleichgewicht.

Fischer und Brähmer[1]) haben in ihrer Arbeit über die Bildung und Zersetzung von Ozon unter der Wirkung ultravioletter Strahlen auch die Frage angeschnitten, ob ein Gehalt des Sauerstoffs an Wasserdampf von Einfluss auf die Reaktion wäre. Jedoch haben sie nach ihren Angaben eine experimentelle Entscheidung nicht herbeigeführt. Wir stellten uns reinen trocknen bzw. reinen feuchten Sauerstoff, wie es oben eingehend beschrieben ist, dar, und belichteten ihn in einer ähnlichen Lampe, wie Fischer und Brähmer sie benutzt haben. Der Druck des Gases betrug 300 bis 400 mm. Die Temperatur während der Belichtung war etwa 150°. Nach der Belichtung der einzelnen Quarzröhren, deren Füllung oben geschildert ist, wurden die Kapillaren K (siehe Fig. 12) unter neutraler Kaliumjodidlösung aufgebrochen, die

[1]) Physik. Zeitschr. **6**, 576 (1905).

Lösung füllte die Röhren bis zu einer bestimmten Höhe an, die mit einer Marke bezeichnet wurde. Durch Auswägen mit Wasser wurde das Gesamtvolumen des Rohres und das durch die Marke gekennzeichnete Volumen des Sauerstoffes bestimmt. Das letztere wurde auf den Normalzustand korrigiert. Die aus der Kaliumjodidlösung ausgeschiedene Menge Jod wurde mit $^1/_{30}$ norm. Thiosulfatlösung titriert und aus dem Verbrauche an $Na_2S_2O_3$ die Menge des gebildeten Ozons berechnet. Aus dem Rohrvolumen und dem Gasvolumen ergab sich schliesslich der Druck des Gases in den Röhren. Die Beobachtungsresultate sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1.

a) Trockener Sauerstoff.

Nr.	Zeit in Min.	V_r	V_g	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	O_3 in %	p in mm
1	10	10·8	5·96	0·007	0·04	420
2	60	11·2	6·19	0·033	0·19	420
3	120	13·2	7·29	0·057	0·29	420

Tabelle 2.

b) Feuchter Sauerstoff.

Nr.	Zeit in Min.	V_r	V_g	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	O_3 in %	h in mm
1	10	13·2	5·21	0·009	0·06	300
2	60	11·2	4·42	0·011	0·09	300
3	120	10·8	4·26	0·023	0·18	300

Als Maximalgrenze des H_2O-Gehaltes des trockenen Gases kann man höchstens 0·004 mm Dampfdruck annehmen; das feuchte Gas war mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Wasserdampfdruck gesättigt. Die geringe Abweichung in der gebildeten Ozonmenge, die sich aus unseren Versuchen in feuchtem Gas als etwas niedriger ergibt als im trockenen, ist darin begründet, dass bei der Analyse verhältnismässig sehr kleine absolute Ozonmengen zu bestimmen waren, wodurch die Resultate leicht fehlerhaft werden können. Dann dürfte auch der etwas niedrigere Druck des feuchten Sauerstoffes einen Einfluss auf die Ausbeute gehabt haben. Unter Berücksichtigung dieser Umstände muss man die mit feuchtem und trockenem Sauerstoff er-

haltenen Resultate als identisch bezeichnen. Die Bildung des Ozons aus Sauerstoff durch Einwirkung ultravioletter Strahlen ist nach unseren Versuchen unabhängig vom Wasserdampfgehalt, wenn dieser von weniger als 0·004 mm bis etwa 10 mm variiert wird.

2. Die Bildung von Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor.

Die Abhängigkeit der Chlorknallgaslichtreaktion von Verunreinigungen ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Mit der Frage, welchen Einfluss der Wasserdampfgehalt der Gase auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, haben sich hauptsächlich Mellor und Russel[1]), Baker[2]) und Bodenstein[3]) und Dux befasst. Mellor und Russel, sowie Baker fanden, dass, wie schon in der Einleitung erwähnt, Wasserstoffchlorgemische, die längere Zeit über Phosphorpentoxyd aufbewahrt gewesen sind, sich viel langsamer unter der Wirkung des Lichtes zu Salzsäure vereinigen, als es ungetrocknete Gemische tun. Demgegenüber stellten Bodenstein und Dux bei ihrer ausserordentlich sorgfältigen Untersuchung der Reaktionskinetik dieses Vorganges es sicher, dass Wasserdampf in den Grenzen von 0·004 mm bis 2·3 mm keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung hat. Diese Forscher nehmen an, dass die Gase, die von Baker und Mellor und Russel untersucht wurden, durch das lange Verweilen über Phosphorpentoxyd so stark mit Sauerstoff verunreinigt gewesen sind, dass dadurch die Verzögerung hervorgerufen werden konnte. Nach Bodensteins und Duxs[4]), sowie nach Chapmans und Mac Mahons[5]) Arbeiten stellt Sauerstoff bei dieser Reaktion einen starken Verzögerer dar, der proportional seiner Konzentration wirkt. Die Entscheidung der Frage, ob trockene Gase wirklich reaktionsträger sind als feuchte, ist von Bedeutung im Hinblick auf die Erklärung der Nernstschen Kettenreaktion. Nernst[6]) nimmt bekanntlich zur Deutung der nach dem Einsteinschen Gesetz etwa millionenfach zu grossen Ausbeute dieser Reaktion an, dass durch Einstrahlung von Licht Chloratome entstehen, diese wirken auf die Wasserstoffmoleküle unter Bildung von Salzsäure und freien Wasserstoffatomen. Ein freies Wasserstoffatom zerlegt wieder ein Chlormolekül, bildet

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1279 (1902).
[2]) Journ. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).
[4]) Loc. cit.
[5]) Journ. Chem. Soc. London **95**, 959 (1909).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 335 (1918).

Salzsäure und Chloratom usw. Die Schwierigkeit bietet hier die Erklärung des ersten Auftretens der Chloratome. Nach Franckschen Arbeiten, sowie nach Ausführungen von Stern und Volmer[1]) ist die Annahme einer direkten Spaltung der Chlormoleküle in Atome durch Strahlungsquanten von eben ausreichender Energie nicht möglich. Stern und Volmer nehmen deshalb an, dass bei dieser Reaktion das Wasser eine entscheidende Rolle spielt. Sie formulieren die Entstehung der Atome so

$$(Cl_2)_b + H_2O = OH + HCl + Cl.$$

Das bei dieser Reaktion entstehende Cl-Atom wirkt nach der Nernstschen Kettenreaktion weiter, die OH-Gruppe ist ein Akzeptor für Wasserstoffatome. Indem einmal Wasser die Entstehung der Cl-Atome begünstigt und andererseits die entstehenden OH-Gruppen freie Wasserstoffatome abfangen, würde der Bodensteinsche Befund einer weitgehenden Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt verständlich werden. Es war aber die experimentelle Entscheidung herbeizuführen, ob Gase, von denen man sicher ist, dass sie keinen Sauerstoff und Wasser unterhalb der Grenze 0·004 mm enthalten, d. h. also, ob sehr reine trockene Gase wirklich nicht oder verlangsamt reagieren. Das Ergebnis war noch dadurch zu sichern, dass man zeigte, dass ein Zusatz von Wasser unter Ausschluss der Möglichkeit sonstiger Verunreinigungen die Reaktion im beschleunigenden Sinne beeinflusst. Beide Nachweise konnten wir führen. Die Resultate sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Die Belichtung erfolgte in 20 cm Abstand von einer 100kerzigen Osramlampe, zur Analyse wurden die Quarzrohre, deren Darstellung oben geschildert ist, unter neutraler Kaliumjodidlösung geöffnet und das ausgeschiedene Jod, sowie die Salzsäure titrimetrisch bestimmt. Aus den Versuchen sieht man, dass in einem feuchten Gemisch nach 12 Minuten schon die gesamte Chlormenge in Salzsäure verwandelt ist, während in einem trockenen Gemisch nach zwei Stunden noch keine Bildung von Salzsäure bemerkbar wird. Durch diese Versuche dürfte die Frage nach dem Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf die Chlorknallgasreaktion entschieden sein. Die Abwesenheit der H_2O-Moleküle verzögert die Reaktion ausserordentlich stark. Die Annahme Stern und Volmers, dass Chloratome entstehen, wenn angeregtes Chlor und Wasserdampf zusammenstossen, scheint uns nach unseren Ergebnissen sehr wahrscheinlich zu sein. Damit würde die Frage nach dem Ur-

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275.

Tabelle 3.

a) Trockenes Gemisch.

Nr.	Zeit in Min.	p	v	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	$^1/_{30}$ norm. $Ba(OH)_2$	Cl_2	H_2	HCl in %
1	10	392	12·06	9·68	—	3·61	2·61	0
2	30	392	9·38	8·26	—	3·08	1·76	0
3	120	392	9·82	7·89	—	2.95	2.12	0

Tabelle 4.

b) Feuchtes Gemisch (10 mm).

Nr.	Zeit in Min.	p	v	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$	$^1/_{30}$ norm. $Ba(OH)_2$ in ccm	Cl_2	H_2	HCl in %
1	25	387	12·06	—	4·39	1·64	4·51	100
2	15	387	9·82	—	4·73	1·77	3·23	100
3	12	387	9·38	—	3·25	1·25	3·55	100

sprung der Chloratome in der Nernstschen Kettenreaktion wahrscheinlich ihre Aufklärung gefunden haben. Die sich an diese Untersuchung anknüpfende Aufgabe, zu prüfen, ob ein im sichtbaren Lichte infolge seiner Trockenheit nicht mehr reaktionsfähiges System bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht noch reagiert, wird augenblicklich weiter verfolgt[1]).

3. Die Salzsäurezersetzung.

Es war interessant, festzustellen, ob, wie die Bildung, so auch die Zerlegung der Salzsäure im ultravioletten Lichte von ihrem Wassergehalt abhängig ist. Nach Coehn und Stuckardt[2]) wird Chlorwasserstoff im unzerlegten Lichte einer Coehn-Beckerschen Quecksilberquarzlampe zu 0·4% zersetzt. Auf eine besondere Trocknung hatten sie dabei keinen Wert gelegt. Wir füllten in der oben beschriebenen Weise je drei Quarzröhren mit reinster und sehr trockener Salzsäure und belichteten sie. Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden wieder Röhren mit reinster feuchter Salzsäure der gleichen Lichtquelle ausgesetzt. Und zwar fand die Belichtung in der Coehn-Beckerschen Lampe statt. Die Analyse wurde nach der von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 722 (1916).

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Das Ergebnis wird mitgeteilt von Coehn und Jung, Ber. **56**, 696 (1923).

Stuckardt ausgearbeiteten Methode ausgeführt. Die unteren Kapillaren der Röhren wurden im Dunkeln — die Lampe war in einem Dunkelzimmer aufgestellt — unter neutraler Kaliumjodidlösung aufgebrochen. Die Titration des Chlors erfolgte mit $^1/_{30}$ norm. Thiosulfatlösung aus einer auf 0·001 ccm ablesbaren Bürette. Es wurden zwei Versuche mit trockenen Gasen und ein Versuch mit Salzsäure, die 10 mm Wasserdampf enthielt, angestellt, deren Ergebnisse in den Tabellen 5 und 6 dargestellt sind.

Tabelle 5.

a) Trockene Salzsäure.

Nr.	Zeit in Minuten	$^1/_{30}$ norm. $Ba(OH)_2$ in ccm	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$	Zersetzung in %
		1. Versuch		
1	10	8·81	—	0
2	1	8·18	—	0
3	15	9·50	—	0
		2. Versuch		
1	10	8·29	—	0
2	20	9·77	—	0
3	30	7·89	—	0

Tabelle 6.

b) Feuchte Salzsäure.

Nr.	Zeit in Minuten	$^1/_{30}$ norm. $Ba(CH)_2$ in ccm	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	Zersetzung in %
1	1	9·34	0·034	0.36
2	6	7·87	0·034	0·43
3	10	7·78	0·039	0·49

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass trockenes Salzsäuregas durch die Einwirkung ultravioletten Lichtes nicht oder jedenfalls nur in so ausserordentlich geringem Masse zerlegt wird, dass mit unserer Methode eine Zersetzung nicht mehr nachweisbar war. Dahingegen wird die feuchte Salzsäure bis zu 0·4% in Chlor und Wasserstoff gespalten, ein Befund, der sich quantitativ mit Stuckardts Ergebnissen deckt, was zu erwarten war, da wir mit der gleichen Lichtquelle wie Stuckardt arbeiteten. Ein Bild von dieser Beschleunigung der photochemischen Salzsäurezerlegung durch anwesenden Wasserdampf haben

wir nicht gewinnen können. Man kennt, um zu allgemeinen Aussagen berechtigt zu sein, den Aufbau der Moleküle zu wenig und muss sich in vielen Fällen mit der Feststellung experimenteller Tatsachen Genüge sein lassen, immer hoffend, dass aus ihnen sich später ein Bild ergeben wird, das den inneren Zusammenhang scheinbar widerspruchsvoller Ergebnisse wird erkennen lassen. Übrigens haben schon die im folgenden zu beschreibenden Versuche mit Brom und Jodwasserstoff ganz gegenteilige Resultate ergeben.

Die Herstellung dieser Gase ist oben geschildert worden. Der Trockenheitsgrad war entsprechend dem Wassergehalt des Chlors, wie oben besprochen, sicherlich unter 0·004 mm H_2O-Dampfdruck. Die Belichtung nahmen wir wie bei der Salzsäure in einer Coehn-Beckerschen Lampe vor, in deren Bestrahlungsraum eine Temperatur von etwa 200° herrschte. Die Analyse erfolgte analog wie es bei der Salzsäure beschrieben ist. Die Resultate sind in den Tabellen 7—10 dargestellt.

Tabelle 7.

a) Trockener Bromwasserstoff.

Nr.	Zeit in Minuten	$^1/_{30}$ norm. $Ba(OH)_2$ in ccm	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	Zersetzung in %
1	30	3·27	6·05	64·5
2	45	2·14	7·08	76·1
3	75	0·98	10·20	92·7

Tabelle 8.

b) Feuchter Bromwasserstoff.

Nr.	Zeit in Minuten	$^1/_{30}$ norm. $Ba(OH)_2$ in ccm	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	Zersetzung in %
1	30	2·73	5·57	67·2
2	45	2·07	6·18	74·9
3	75	0·63	9·57	93·9

Tabelle 9.

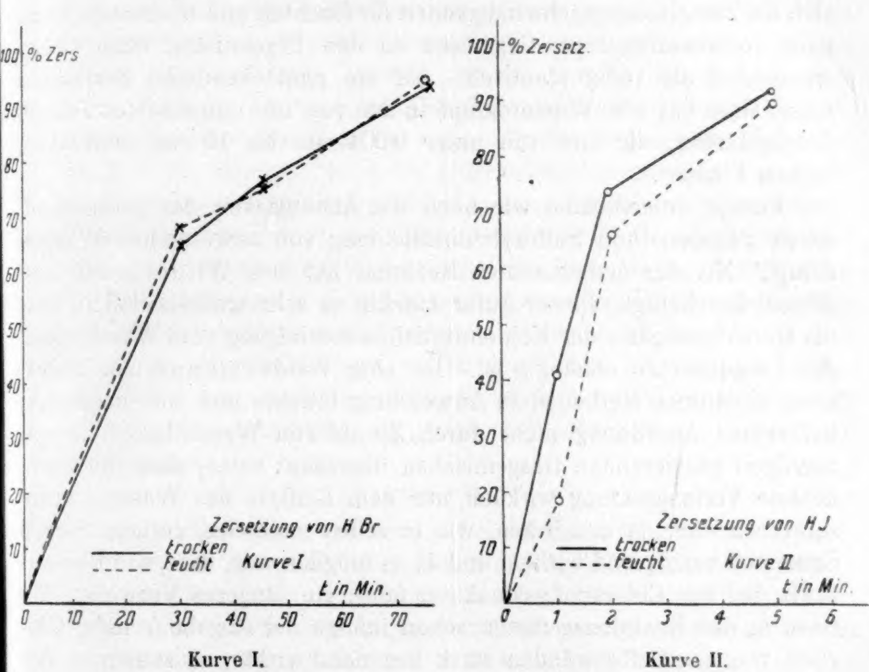
a) Trockener Jodwasserstoff.

Nr.	Zeit in Minuten	$^1/_{30}$ norm. $Ba(OH)_2$ in ccm	$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	Zersetzung in %
1	1	4·54	3·32	41·7
2	2	2·42	6·99	74·4
3	5	0·60	6·91	92·0

Tabelle 10.

b) Feuchter Jodwasserstoff.

Nr.	Zeit in Minuten	1/30 norm. $Ba(OH)_2$ in ccm	1/30 norm. $Na_2S_2O_3$ in ccm	Zersetzung in %
1	1	5·77	1·35	18·9
2	2	2·36	4·70	66·5
3	5	0·84	7·24	89·6



Kurve I. Kurve II.

Die Bedeutung der einzelnen Kolumnen in diesen Tabellen ist ohne weiteres klar. Wir haben der besseren Übersicht halber die gemessene Zersetzung auch noch graphisch aufgetragen (Kurve I und II). Hier beziehen sich die gestrichelten Kurven auf die reinen feuchten Vergleichsgemische, die ausgezogenen Kurven gelten für die trockenen Gase. Als Zeitachse ist die Abszisse gewählt, während die Ordinate die Zersetzung in Prozenten darstellt. Es ist deutlich, dass irgend ein wesentlicher Unterschied zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit der feuchten und trockenen Gemische nicht besteht. Die kleinen Abweichungen sind auf Schwankungen der Lichtintensitäten zurückzu-

führen. Das etwas grössere anfängliche Zurückbleiben der Zersetzung des feuchten Jodwasserstoffes war sekundärer Natur. Beim Abschmelzen der Quarzkapillare hatte sich der Jodwasserstoff etwas zersetzt und das Jod sich an den Wänden des Quarzrohres niedergeschlagen. Dort absorbierte es einen Teil des Lichtes, da während einminutiger Bestrahlung die Erwärmung des Rohres im Bestrahlungsraum noch nicht den zur Verdampfung des Jodes nötigen Grad erreicht hatte. Abgesehen von diesen kleinen Abweichungen ergeben sich die Zersetzungsgeschwindigkeiten für feuchten und trockenen Brom- bzw. Jodwasserstoff im Gegensatz zu den Ergebnissen beim Chlorwasserstoff als völlig identisch. Auf die photochemische Zersetzung dieser Gase hat also Wasserdampf in den von uns untersuchten Dampfdruckgebieten, die sich von unter 0·004 mm bis 10 mm erstrecken, keinen Einfluss.

Ferner untersuchten wir noch die Abhängigkeit der photochemischen Phosgen- und Sulfurylchloridbildung von anwesendem Wasserdampf. Mit der erstgenannten Reaktion hat sich Wildermann eingehend beschäftigt. Dieser Autor machte es sehr wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit der Kohlenoxydchlorvereinigung vom Wassergehalt des Gasgemisches abhängig ist. Da aber Wildermann[1]) zur Trocknung chemische Methoden in Anwendung brachte und sich ausserdem bei seiner Anordnung nicht durch Zusatz von Wasserdampf zu den verzögert reagierenden Gasgemischen überzeugt hatte, dass die beobachtete Verlangsamung wirklich nur dem Einfluss des Wassers zuzuschreiben war; da ausserdem, wie er selbst nachwies, geringe Spuren Sauerstoff verzögernd wirken, und da es möglich war, dass, wie Bodenstein bei der Chlorknallgasreaktion fand, ein längeres Verweilen der Gase in den Reaktionsgefässen schon infolge der Abgabe fremder Gasreste von den Gefässwänden stark hemmend wirkte, so schien es uns geboten, diese Reaktion in unserer Anordnung, die diese möglichen Fehlerquellen ausschloss, der Untersuchung zu unterziehen. Bei der Füllung der Quarzrohre (siehe Fig. 12) hatten wir es nicht in der Hand, eine Mischung von genau bekannter Zusammensetzung darzustellen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, bei der Analyse des Rohrinhalts nach der Belichtung alle drei Komponenten, nämlich Phosgen, Kohlenoxyd und Chlor, zu bestimmen. Die Röhren wurden unter neutraler Kaliumjodidlösung geöffnet. Das in den Röhren anwesendem freiem Chlor entsprechend ausgeschiedene Jod wurde mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 257 (1903).

$^1/_{30}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert, die Säure, die sich durch Zersetzung des Phosgens mit Wasser nach der Gleichung

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl$$

bildet, mit $^1/_{30}$ norm. Barytlauge bestimmt, und ausserdem aus dem bekannten Volumen der Röhren und dem in ihnen herrschenden Gesamtdruck das Gasvolumen berechnet, aus dem durch Subtraktion des Cl_2- und $COCl_2$-Volumens die Menge des Kohlenoxyds im Gemisch folgte. Die Bestimmung des Druckes erfolgte in der Form, dass über die untere Kapillare des belichteten Versuchsquarzrohres ein Gummischlauch (Ventilschlauch) gezogen wurde, der an einem aus einer 0·5 mm Kapillare hergestellten Quecksilbermanometer befestigt war. Die Quarzkapillare wurde im Schlauch abgebrochen und der am Manometer sich einstellende Stand des Quecksilbers abgelesen. Unter Berücksichtigung der Kapillardepression und des herrschenden Barometerdruckes konnte so der in den Röhren herrschende Gasdruck gemessen werden. In der gleichen Weise folgte die Bestimmung des Druckes in der Gesamtapparatur (siehe Fig. 12). Hier wurde das Manometer bei M mit der Apparatur verbunden. Der Druck in dieser nach dem Abschmelzen der Quarzröhren ergibt den Druck in den nichtbelichteten Röhren, der zusammen mit dem Druck in den belichteten Röhren eine zweite Möglichkeit gibt, die gebildete Phosgenmenge zu berechnen, da die Reaktion

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

unter Volumenkontraktion verläuft. Belichtet wurde mit einer stehenden Heraeusschen Quarzquecksilberlampe in 5 cm Abstand. Jedoch hatten wir eine dünne Glasplatte als Filter gegen das Phosgen-zersetzende ultraviolette Licht eingeschaltet, da es uns nur darauf ankam, die Geschwindigkeit der Bildung in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt der Gase zu messen. Die Ergebnisse, die wir erhalten haben, sind in den Tabellen 11 und 12 und der Kurve III dargestellt.

Tabelle 11.

a) Trockenes $CO + Cl_2$-Gemisch.

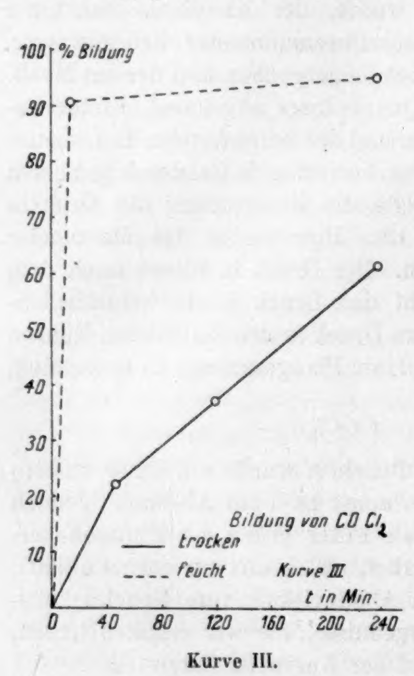
Nr.	Zeit in Min.	P_0	p	V_r	V_g	$^1/_{30}$ n. $Na_2S_2O_3$ in ccm	$^1/_{30}$ n. $Ba(OH)_2$ in ccm	VCO	VCl	CO: in %
1	48	462	455	11·2	6·8	10·93	1·33	2·3	4·6	22·2
2	120	462	450	13·2	8·0	13·86	2·54	2·0	6·1	37·5
3	240	462	435	10·8	6·6	9·41	3·02	2·0	4·6	61·0

Tabelle 12.

b) Feuchtes $CO + Cl_2$-Gemisch.

Nr.	Zeit in Min.	P_0	p	V_r	V_g	$^1/_{30}$ n. $Na_2S_2O_3$ in ccm	$^1/_{30}$ n. $Ba(OH)_2$ in ccm	VCO	VCl	Cl in %
1	15	304	189	10·8	4·3	0·45	4·73	2·4	1·9	91
2	205	304	188	13·2	5·3	0·34	5·77	3·0	2·3	95·4

In diesen Tabellen bedeute P_0 den Druck in den Röhren vor der Belichtung, p den Druck nach der Belichtung. V_r ist das Volumen des Rohres, V_g das wahre Gasvolumen, VCO das Volumen des Kohlenoxyds, VCl das Volumen des Chlors, CO bzw. Cl bedeuten die Mengen in Prozent, die von dem in geringerer Quantität anwesenden Gas zu Phosgen umgewandelt sind. Die Kurven sind wieder so gezeichnet, dass die Abszisse die Zeit, die Ordinate die verbrauchte Menge des massgebenden Gases darstellt. Wieder ist die Kurve für die trockenen Gase ausgezogen, die Kurve für die feuchten gestrichelt gezeichnet. Die Bildung des Phosgens aus dem trockenen $CO + Cl_2$-Gemisch erfolgt nach unseren Ergebnissen langsam, aber immerhin in deutlich messbarer Menge. Bei der von uns verwendeten Lichtintensität waren nach 4 Stunden rund 60% des in geringerer Menge anwesenden Gases umgesetzt. Dagegen ist die Bildung aus dem feuchten (10 mm Wasserdampfdruck enthaltendem) Gemisch eine ausserordentlich viel schnellere. Bereits nach $^1/_4$ Stunde sind 90% Umsatz erfolgt. Damit scheint die Reaktion fast ihr Ende erreicht zu haben. Nach $3^1/_2$ Stunden ist der Fortschritt nur noch gering. Man sieht aus den mitgeteilten Resultaten, dass der Einfluss des Wassers auf diese Reaktion ausserordentlich stark ist, die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Anwesenheit von Wasser um das Vielfache heraufgesetzt.



Kurve III.

Als letzter Vorgang wurde die Bildung von Sulfurylchlorid in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Diese ist früher Gegenstand einer Experimentalarbeit Le Blancs[1]) gewesen. Le Blanc, der die verschiedensten Fragen, die bei dieser Reaktion vorlagen, studiert hat, bemerkte auch die Erscheinung, dass besonders stark getrocknete Gemische von schwefliger Säure und Chlor im Lichte unter sonst gleichen Bedingungen sehr verlangsamt reagieren, dass aber ein Zusatz von Wasserdampf die normale Reaktionsgeschwindigkeit wieder herstellt.

Le Blanc fand eine Herabsetzung der Geschwindigkeit auf $^1/_3$ bis $^1/_{10}$ der normalen. Er lässt die Frage offen, ob ein noch weitergehend getrocknetes Gemisch überhaupt nicht mehr reagiert. Wir machten den Versuch, diese Frage mit unserer Anordnung zu entscheiden. Da die Vereinigung von schwefliger Säure und Chlor unter Volumenkontraktion erfolgt, so war uns, in der beim Phosgen beschriebenen Methode eine Möglichkeit gegeben, aus zwei Druckmessungen, die eine vor der Belichtung in der Gesamtapparatur, die zweite nach der Belichtung in den einzelnen Quarzröhren, den Fortgang der Sulfurylchloridbildung zu verfolgen. Zur Analyse wurde die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt und als $BaSO_4$ gefällt und gewogen. Aus dem bekannten Druck und Volumen der gesamten Gasmenge wurde das Chlor durch Subtraktion des gefundenen SO_2-Volumens bestimmt. Dass unter Beachtung von Barometerstand und Temperatur auf Normalbedingung umgerechnet wurde, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Die Belichtung erfolgte wie beim Phosgen in 5 cm Abstand von einer Heraeusschen Quarzquecksilberlampe unter Verwendung einer Glasplatte als Filter gegen das kurzwellige Ultraviolett. Die Temperatur betrug während der Belichtung etwa 35°. Ein feuchtes Gemisch wurde wie immer unter den gleichen Bedingungen zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit mit belichtet (Tabelle 13 und 14).

Tabelle 13.

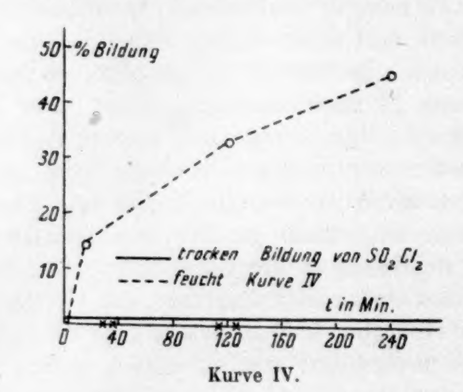
a) Trockenes $SO_2 + Cl_2$-Gemisch.

Nr.	Zeit in Min.	P_0	p	V_r	VSO_2	VCl_2	$BaSO_4$	Bildung %
1	35	507	511	13·2	2·14	6·73	0·0223	0
2	30	388	392	10·8	2·92	2·67	0·0284	0
3	120	507	504	11·1	1·26	6·07	0·0123	0
4	120	388	393	11·2	5·14	0·65	0·0500	0
5	240	388	388	13·2	4·84	1·81	0·0480	0

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 229 (1919).

Tabelle 14.
b) Feuchtes $SO_2 + Cl_2$-Gemisch.

Nr.	Zeit in Min.	P_0	p	V_r	VSO_2	VCl_2	$BaSO_4$	Cl in %
1	15	473	450	10·81	4·41	2·32	0·0429	14·2
2	120	473	428	11·22	5·02	1·96	0·0488	33·7
3	240	473	434	13·18	6·71	1·49	0·0653	45·4



Kurve IV.

Die Bedeutung der einzelnen Kolumnen dieser Tabellen ist die gleiche, wie bei den Tabellen der Phosgenreaktion. Auch die Kurven sind wie dort beschrieben gezeichnet worden. Wie man aus diesen Versuchsdaten ersieht, konnten wir die von Le Blanc offen gelassene Frage dahin beantworten, dass ein noch weitgehender getrocknetes Gemisch, als dieser Forscher es in Anwendung bringen konnte, seine Reaktionsgeschwindigkeit völlig einbüsst. Wenigstens konnten wir in den fünf untersuchten trockenen Röhren selbst nach 4 stündiger Belichtung keine Sulfurylchloridbildung nachweisen, während ein feuchtes Gemisch sich in der gleichen Zeit bis zu 45·4% Verbrauch des in geringerer Menge anwesenden Chlors vereinigt hatte. Demnach haben unsere Untersuchungen das Resultat ergeben, dass alle drei Reaktionen, in denen Chlor die photochemisch aktive Komponente ist, nämlich die Salzsäurebildung, die Phosgen- und schliesslich die Sulfurylchloridbildung von dem Gehalt der reagierenden Gemische an Wasserdampf abhängig sind.

Ob die Deutung bei allen drei Vorgängen die gleiche ist, möchten wir dahingestellt sein lassen. Es ist nur schwer annehmbar, dass sich auch bei den letztgenannten Reaktionen zuerst Chloratome bilden sollen, die die Reaktion hervorrufen. Die Frage, ob Wasserdampf auf

diese Reaktionen wirkt, glauben wir durch die oben geschilderten Versuche beantwortet zu haben. Die Frage, wie er wirkt, bedarf aber noch weiteren Studiums.

Zum Schluss möchten wir es nicht unterlassen, eine Versuchsreihe zu beschreiben, die allerdings nicht bis zu dem von uns gewünschten Punkt durchgeführt werden konnte, aber doch, wie wir glauben, in sich und wegen der Schwierigkeiten, die sich bei ihr unerwarteter Weise ergeben haben, einiges Interesse besitzt. Es handelt sich um folgendes. In der Einleitung wurde es als wünschenswert hingestellt zu prüfen, welche Stoffe eine dem Wasser ähnliche Wirkung auf solche Reaktionen haben, die bei Zimmertemperatur verlaufen und damit die Gewähr geben, dass die zugesetzten Stoffe nicht durch den Einfluss der hohen Reaktionstemperatur verändert werden. Als ein Beispiel, an dem wir diese Frage studieren wollten, wählten wir die Vereinigung von Ammoniak und Salzsäure zu Salmiak. Baker[1]) beschreibt in einer seiner Arbeiten über den Einfluss der Trockenheit Versuche, nach denen trockener Ammoniak und trockene Salzsäure sich nicht vereinigen. Wir wollten diese Versuche wiederholen und dann, wenn wir die erforderliche hohe Trocknung der Gase durchgeführt hatten, dem Gemisch andere Gase zusetzen, um zu erfahren, welche gemeinsame Eigenschaften den Stoffen zukommen müssen, wenn sie zur Hervorrufung der Ammoniak-Salzsäure-Vereinigung fähig sein sollen.

Wir dachten dabei in erster Linie an Stoffe, die, wie das Wasser, im flüssigen Zustand eine hohe Dielektrizitätskonstante, d. h. im Gaszustand ein hohes Dipolmoment besitzen. Bei dem Versuch, die notwendige Vorbedingung dieser Untersuchung zu erfüllen, nämlich Ammoniak und Salzsäure soweit zu trocknen, dass sie sich nicht mehr vereinigen, stiessen wir auf Schwierigkeiten, die wir im folgenden kurz darstellen wollen. Baker beschreibt, dass er den Ammoniak aus Salmiak und Kalk dargestellt habe, darauf habe er das Gas durch ein längeres Rohr geleitet, in dem sich eine Substanz befand, die durch Glühen von Kaliumnitrat und Kupfer hergestellt war — also wohl aus einem Gemenge von Kaliumoxyd und Kupferoxyd bestand. Das so vorgetrocknete Gas hätte sich nicht mit Phosphorpentoxyd vereinigt; er habe es mehrere Tage zur Erreichung völliger Trockenheit über diesem aufbewahren können. Die Salzsäure stellte er aus Kochsalz und Schwefelsäure dar und trocknete sie gleichfalls über Phosphor-

[1]) Journ. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

pentoxyd. Wenn er die acht Tage lang getrockneten Gase durch Öffnen eines Hahnes zueinander liess, waren sie so trocken, dass keine Vereinigung mehr stattfand. Bei der Wiederholung dieser Versuche gelang es uns zuerst weder den Ammoniak noch die Salzsäure über Phosphorpentoxyd zu trocknen, obgleich wir uns genau an die Bakersche Vorschrift hielten. Der Ammoniak reagierte stets sofort mit dem Pentoxyd und auch die Salzsäure wurde im Laufe einiger Tage völlig von ihm absorbiert. Wir kamen auf die Vermutung, dass der Grund für diese Erscheinung darin läge, dass wohl die Gase durch die Vorbehandlung trocken genug wären, dass aber das Phosphorpentoxyd selber zu feucht sein könnte. Deshalb verwendeten wir jetzt Phosphorpentoxyd, das in einem sehr trockenen Sauerstoffstrom in die ebenfalls sorgfältig getrockneten Versuchsröhren einsublimiert

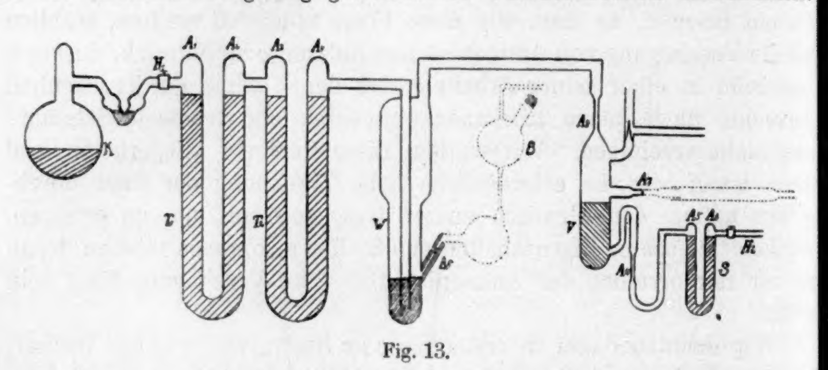


Fig. 13.

war. Wenn wir den nach der Bakerschen Vorschrift getrockneten Ammoniak zu dem trockenen Phosphorpentoxyd treten liessen, erfolgte momentane Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung. Dann versuchten wir, den Ammoniak über Bariumoxyd zu trocknen. Wir vermieden jegliche Hähne. Die Gefässe waren durch Erhitzen im Hochvakuum sorgfältig von Wasserdampf befreit. Wir kondensierten den Ammoniak zur Trocknung über metallischem Natrium, das sich in ihm zu einer blauen Flüssigkeit löst und sehr scharf trocknend wirkt. Alle diese Massnahmen waren vergeblich. Der Ammoniak reagierte stets sofort mit dem sorgfältig sublimierten Phosphorpentoxyd. Schliesslich fanden wir aber doch einen Weg, auf dem es möglich war, den Ammoniak und das Phosphorpentoxyd so trocken zu erhalten, dass sie nicht mehr aufeinander einwirkten. Die Fig. 13 stellt die für diese Versuche verwendete Apparatur dar. Sie bestand aus dem Kolben K, den beiden Trockenröhren T_1 und T_2, der Waschflasche W,

dem Phosphorpentoxydrohr V und dem gegen das Eindringen feuchter atmosphärischer Luft angebrachten Schutzrohre S. Der Apparat wurde auf einem Brett montiert. Die sämtlichen Verbindungsstellen waren Glas an Glas verblasen. Die ganze Anordnung wurde vor dem Gebrauch sorgfältig gereinigt. Sie stand mehrere Tage mit Chromschwefelsäure gefüllt, wurde dann gründlich mit destilliertem Wasser nachgespült, sehr sorgfältig getrocknet und schliesslich gefüllt. Und zwar wurde zuerst T_1 mit Kaliumhydroxyd beschickt und bei $A_1 A_2$ abgeschmolzen. Ebenso wurde T_2 und S mit Natriumdraht dicht gefüllt und bei $A_3 A_4 A_5 A_6$ durch Abschmelzen verschlossen. In das Rohr V wurde Phosphorpentoxyd im trockenen Sauerstoffstrom eindestilliert, dann wurde bei A_7 das Destillationsrohr abgeschmolzen. Schliesslich pumpten wir die Apparatur bis auf 1 mm Druck aus und liessen trockenen Stickstoff eintreten. Sodann wurde im Stickstoffstrom die Waschflasche W mit einer flüssigen Kalium-Natrium-Legierung beschickt, die aus dem gestrichelt gezeichneten Kugelrohr B, nach der Methode der Herstellung von Photozellen, einfiltriert wurde. B wurde bei A_8 abgeschmolzen. Die Legierung war tadellos metallisch blank. Nachdem H_1 geschlossen war, wurde der Apparat von H_2 aus auf Vakuum gebracht (dieses konnte wegen der starken Gasabgabe des Kaliumhydroxyds nicht über 0·01 mm gehalten werden) und unter zeitweiligem Erhitzen und Nachpumpen einige Tage sich selber überlassen. Schliesslich wurde der Kolben K mit einem Gemisch von Salmiak und Calciumhydroxyd beschickt, H_1 geöffnet und K vorsichtig erwärmt. Der durch die Kalium-Natrium-Legierung perlende Ammoniak vereinigte sich nicht mehr mit dem trockenen Phosphorpentoxyd. Bei dem Durchperlen des Ammoniaks verlor die Legierung allmählich ihren metallischen Glanz infolge einer geringen Imidbildung; eine Erwärmung der Legierung war nicht bemerkbar. Das mit Ammoniak gefüllte Rohr V wurde schliesslich bei A_9 und A_{10} abgeschmolzen und aufbewahrt.

Ebenso grosse Schwierigkeiten wie die Trocknung des Ammoniaks bereitete die Trocknung der Salzsäure. Es ist uns nach unseren Erfahrungen vollständig unverständlich, wie Baker Salzsäure längere Zeit mit Phosphorpentoxyd in Berührung lassen konnte, ohne dass die Salzsäure von dem Pentoxyd absorbiert wurde. Baker wendete nicht einmal irgendwelche besonderen Vorsichtsmassregeln an, um dieses Resultat zu erzielen. Eine Absorption der Salzsäure ist bei ihm gar nicht erwähnt. Nach unseren Erfahrungen beeinflusst auch die schärfste Trocknung und grösste Reinheit des Salzsäure-Gases diese Absorption nicht im geringsten. Um unter Übergehung der übrigen Versuche nur

eine Tatsache herauszugreifen (die uns auch mündlich von Professor Wintgen bestätigt wurde, der im Verlaufe einer Arbeit im Stockschen Laboratorium die gleiche Erfahrung gemacht hat) sei folgendes mitgeteilt. Bei Verwendung trockenster und reinster Gefässe unter Vermeidung von Hähnen fanden wir, dass sich Salzsäure, die aus einer mittleren Fraktion unseres oben geschilderten Hochvakuumapparates stammte, mit reinstem, frisch sublimiertem Phosphorpentoxyd in wenigen Tagen glatt vereinigt. Die gebildeten Stoffe wurden nicht untersucht. Wie Baker Salzsäure über Phosphorpentoxyd hat aufbewahren können, bleibt uns nach diesen Resultaten völlig unbegreiflich. Wir trockneten unsere Salzsäure jetzt, da sich die Phosphorpentoxydtrocknung als unmöglich erwiesen hatte, in der oben beschriebenen Weise durch Destillation bei tiefen Temperaturen im Hochvakuum. Ein Rohr von dieser Salzsäure und ein Rohr mit über Phosphorpentoxyd aufbewahrtem Ammoniak wurden an ein Verbindungsstück gesetzt, dieses nach vorheriger sorgfältiger Reinigung unter starkem Erhitzen bis auf 10^{-6} mm ausgepumpt und abgeschmolzen. Nach Zertrümmerung der die Vorratsgefässe abschliessenden Kapillaren war keine Nebelbildung zu bemerken. Wohl aber trat sofort ein weisser Beschlag von Chlorammonium auf, als wir etwas Luftfeuchtigkeit in den Apparat eintreten liessen. Wir konnten also das Bakersche Resultat bestätigen, dass trockenes Ammoniak und trockene Salzsäure sich nicht zu Salmiak vereinigen. Ausserdem gab uns dieser Versuch noch einmal eine erwünschte Bestätigung dafür, dass die für die oben beschriebenen photochemischen Versuche verwendeten Gase wirklich gut trocken waren; denn nach den Bakerschen Versuchen käme unserer Salzsäure etwa der gleiche Trockenheitsgrad zu, wie wenn sie 8 Tage über Phosphorpentoxyd gestanden hätte. Dieses würde bei der gleichen Darstellungsweise für die anderen Gase zu gelten haben.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, die unter Vermeidung der von chemischen Trocknungsmitteln herrührenden Fehlerquellen, die Reindarstellung und Trocknung einer Reihe von Gasen durch fraktionierte Destillation bei der Temperatur der flüssigen Luft vorzunehmen gestattete. Der erreichte Trocknungsgrad liegt sicher unter 0·004 mm Wasserdampfdruck.

2. Es wurde die photochemische Bildung von Ozon, Salzsäure, Sulfurylchlorid und Phosgen, sowie die photochemische Zersetzung von Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Abhängigkeit vom

Wassergehalt untersucht. Hervorgehoben sei daraus, dass ein sauerstofffreies, weitgehend getrocknetes Gemisch von Wasserstoff und Chlor im Licht keine merkliche Vereinigung zeigt.

3. Ein Kohlenoxydsauerstoffgemisch, welches bis zur Aufhebung der Explosionsfähigkeit getrocknet ist, das also im Dunkeln auch bei hoher Temperatur nur sehr verzögert reagiert, zeigt im ultravioletten Licht die gleiche Geschwindigkeit der Vereinigung zu Kohlensäure, wie ein feuchtes explosibles Gemisch. Damit ist bewiesen, dass der von Coehn und Sieper näher untersuchte Rückgang der photochemischen Kohlensäurezerlegung durch Spuren von Feuchtigkeit nicht aus einer Beschleunigung des Bildungs-, sondern aus einer Hemmung des Zerlegungsvorganges zu deuten ist. — Spuren von schwefliger Säure hindern die Zersetzung der Kohlensäure im ultravioletten Licht ebenso wie Spuren von Wasserdampf.

4. Gegen die Annahme, dass bei der thermischen Kohlenoxydsauerstoffreaktion die beschleunigende Wirkung des Wasserdampfes in der Bildung von Ameisensäure als Zwischenprodukt besteht, wird eingewandt, dass nach dem Nernstschen Wärmetheorem bei der Flammentemperatur nur eine sehr geringe Menge Ameisensäure vorhanden ist, und dass diese als Ursache der weiteren heftigen Reaktion nicht angenommen werden kann. Denn ein Ameisensäure-Sauerstoffgemisch erweist sich als nicht explosionsfähig, während ein äquivalentes Gemisch aus Kohlenoxyd, Wasserdampf und Sauerstoff explodiert.

5. Es gelang, ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff von solcher Reinheit und Trockenheit herzustellen, dass es im rotglühenden Glasgefäss nicht mehr explodierte, sondern sich nur langsam vereinigte. Während aber die thermische Reaktion durch die Trocknung stark verzögert werden konnte, erwies sich die Geschwindigkeit der Vereinigung im ultravioletten Licht als unabhängig vom Trocknungsgrad.

6. Mit Hilfe einer vervollkommneten Apparatur konnte das von Baker mitgeteilte, nach seinen Versuchsangaben aber nicht wiederholbare Ergebnis bestätigt werden, dass vollkommen trockener Chlorwasserstoff und Ammoniak sich nicht vereinigen.

Ich möchte es nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. A. Coehn an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen herzlichst zu danken.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Physik.-Chem. Instituts der Universität.

Zur Kenntnis der Perborate.

Über die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Borsäure und Borationen und über die Affinitätsgrösse der Perborsäure.

Von

Heinrich Menzel.

(Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 4. 23.)

Meine frühere Arbeit[1]) über die Dissoziationsverhältnisse der Borsäure im Vergleich und im Gleichgewicht mit denen der Kohlensäure — eine Vorarbeit zur vorliegenden — verzeichnet die Beobachtung von F. Foerster[2]) und seinen Schülern, dass eine Mischung von Borax- und Bikarbonatlösung, welche sich zum Teil zu Soda und Borsäure umsetzt, nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd freie Kohlensäure und Perborat entstehen lassen kann.

Ausser dieser Feststellung, welche zuerst einen Stärkezuwachs der Borsäure durch Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd vermuten liess, finden sich in der Literatur nur wenige Angaben über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Perborate in wässeriger Lösung.

E. J. Constam und J. C. Benett[3]) stellen an der Differenz der scheinbaren Äquivalentleitfähigkeiten von Natriumperborat bei 0° für

---

[1]) Heinrich Menzel, Über Dissoziations- und Hydrolysengleichgewichte in Lösungen kohlensaurer und borsaurer Salze, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 276 (1922).

[2]) Über Natriumperborat, Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 354 (1921); Diplomarbeit Wetlessen, Dresden 1917. Diss. Geigenmüller, Dresden 1920.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 265 (1900).

$v = 32$ und $v = 1024$ die Einbasischkeit der Perborsäure fest. Aus der Vornahme dieser Messungen schliesst Pissarjewsky[1]), dass bei 0° in solchen Perboratlösungen nur ganz wenig freies H_2O_2 existiert, andernfalls müsste es durch die platinierten Elektroden katalytisch zersetzt worden sein, wodurch die Leitfähigkeitsmessungen getrübt worden wären. Weiter stellt er auf, dass in Perboratlösungen von 25° das Wasserstoffsuperoxyd kaum mehr als Perborat gebunden vorliegt, sondern nur als Natriumsuperoxyd und freies H_2O_2. Endlich findet er, durch Verteilungsversuche mit Äther, dass bei 25° Borsäure und H_2O_2 in wässeriger Phase nicht aneinandertreten, wohl aber in der Ätherschicht. Tanatar[2]) zeigt an einem Verteilungsversuch mit Äther, dass bei 17° Borax und Metaborat wesentliche Mengen H_2O_2 binden, dass also von einem vollständigen Zerfall des Perborats im Wasser, wie früher geäussert, keine Rede sein kann. Vorländer[3]) hat in seiner bei Schenk ausgeführten Arbeit an der verminderten katalytischen Zersetzung von H_2O_2 in Boratlösungen dessen Bindung zu Perboraten erkannt, und den verminderten Hydrolysengrad von Perboratlösungen, d. h. die verringerte Alkalität an der Beeinflussung des Drehvermögens optisch-aktiver Stoffe studiert. Seine Versuche ergeben aber nicht mehr als blosse qualitative Schlüsse, da die von ihm benutzte Mandelsäure durch Boration und Borsäure allein schon stark ihren Drehungswinkel verändert.

Diese wenig zusammenhängenden und teilweise widerspruchsvollen Angaben, denen nur vereinzelte Versuche zugrunde liegen, geben kein Bild über die Verhältnisse der Perborate; sie werden gelegentlich der folgenden Versuchsreihen nachzuprüfen sein.

Dagegen konnten in bezug auf Analogien und Versuchsmethoden im folgenden sehr wertvolle Anregungen aus früheren Arbeiten, insbesondere aus denen von Kahlenberg und Schreiner[4]) über Borsäure und ihre Salze, besonders deren Anlagerung an Polyalkohole, und denen von Calvert[5]) und Joyner[6]) über das Wasserstoffperoxyd und seine Alkalisalze entnommen werden, auf welche später einzugehen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 160 (1903).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 345 (1901).
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 292 (1914); Diss., Münster 1919.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 547 (1896).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 513 (1901).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **77**, 103 (1912).

Herstellung der Lösungen.

Zu sämtlichen Lösungen wurde das früher erwähnte, auf Leitfähigkeitswasser gereinigte destillierte Wasser der Firma Struve-Dresden benutzt.

Alle angegebenen molaren Konzentrationen von Lösungen beziehen sich auf Zimmertemperatur, wofern nicht nachträglich die Gehalte aus abpipettierten Proben aus anders temperierten Lösungen bestimmt wurden.

Die benutzten H_2O_2-Lösungen wurden ausnahmslos aus dem als sehr rein bekannten Merckschen Perhydrol durch Verdünnung bereitet und mit Permanganat titriert. Da zumeist Lösungen bestimmter Molarität erforderlich waren, war ein genau $^1/_{10}$ norm. $KMnO_4$ wünschenswert. Es wurde erhalten durch Auflösen chemisch genauer Einwagen eines mehrfach umkristallisierten Kaliumpermanganates in bestem Wasser auf genaues Volumen.

Alle benutzten Gefässe wurden durch längeres Ausdämpfen nach den Angaben des Ostwald-Lutherschen Hand- und Hilfsbuches[1]) sorgfältig gereinigt, wodurch katalytische Zersetzungen des H_2O_2 nahezu vermieden wurden.

Über die Herstellung von reiner Borsäure, Natronlauge, *Na*-Borax und -Metaboratlösung ist das Erforderliche bereits in der genannten früheren Arbeit gesagt.

Zur Bereitung von Kaliboraten, die aus Gründen ihrer grösseren Löslichkeit häufig benutzt wurden[2]), liess sich in Ermangelung einer ebenso bequemen Methode keine so reine, karbonatfreie Lauge darstellen wie für die Natriumsalze. Ich begnügte mich damit, von den Stücken des Kaliumhydroxydes purissimum Kahlbaum die durch Karbonat verunreinigte äussere Kruste rasch abzuspülen, dann schnell konzentriert zu lösen und im weiteren wie bisher unter Ausschluss von Luftkohlensäure zu arbeiten.

Natriumperboratlösungen wurden nie aus festem Salz, sondern stets aus äquivalenten Mengen $NaBO_2$- und H_2O_2-Lösung hergestellt.

---

[1]) Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1910.

[2]) Die Löslichkeit von *Na*-Borax bei 0° ist 0·07 m; von *K*-Borax bei 0° 0·45 m [nach Rosenheim und Leyser, Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 1 (1921)]; von *Na*-Perborat bei 0° etwa 0·08 m (nach Wetlessen, loc. cit.); von *K*-Perborat nicht bestimmt, jedenfalls aber sehr gross, da man *K*-Perborat nicht aus wässeriger Lösung zur Kristallisation bringen kann, sondern mit Alkohol ausfällen muss.

1. Die Existenz der freien Perborsäure.

a) Kryoskopische Messungen.

Auf diesem Wege hat bereits Geigenmüller (loc. cit.) untersucht, ob sich H_2O_2 an Borsäure unter Verminderung der osmotischen Konzentration und Bildung einer Perborsäure anlagert. Dies tritt nach seinen Befunden nicht ein. Er verwandte freilich das Beckmannsche Verfahren in seiner einfachsten Ausführungsart, ohne Impfen und ohne Berücksichtigung der durch die Überkaltung verursachten Konzentrationsänderung. Infolgedessen weichen seine gefundenen Depressionen von den nach der bekannten Formel:

$$\Delta = \frac{1850 \cdot s}{L \cdot M}$$

(worin s bzw. L die Mengen des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsmittels, Δ die Depression in Grad, M das Molekulargewicht des Gelösten und 1850 die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bedeuten), errechneten beim Gemisch wie bei den einzelnen Komponenten um mehrere Prozente ab.

Anstatt die Beckmannsche Methode in der für Präzisionsmessungen nötigen Modifizierung, die nach der im Ostwald-Lutherschen Handbuch (loc. cit.) zitierten Literatur doch ziemlich kompliziert erscheint, zu benutzen, griff ich zu dem im Prinzip von Nernst und Roloff[1]) angegebenen, zum praktischen Gebrauch aber von Th. W. Richards[2]) ausgearbeiteten, seitdem aber anscheinend wenig verwandten Verfahren: Bei diesem lässt man nicht eine Lösung von bekanntem Gehalt gefrieren und liest die Depression ab, sondern man bestimmt die Temperatur, die einem Gleichgewicht zwischen Eis—Lösung entspricht und analysiert hernach den Gehalt der Lösung. Ein Fehler infolge der Überkaltung kommt hierbei überhaupt nicht in Frage. Die Apparatur ist denkbar einfach, und die einzige Bedingung, dass die Lösung bequem und genau analysierbar ist, war für unseren Fall erfüllt.

Ein Dewargefäss stand bis an den Hals in Eis in einer Art Kühlkasten. Es trug einen dreifach durchbohrten Gummistopfen, in dem fest das Thermometer und ein kurzes Führungsrohr zum Einbringen der Entnahmepipette staken und ausserdem das Ende des Glasrührers leicht beweglich hindurch ragte. Zur Ablesung diente ein in etwa 1·5 m Entfernung stehendes Fernrohr; dadurch fiel der paralaktische Fehler wie bei einer nahen Lupe fort, und es konnte mindestens auf 0·002° genau abgelesen werden. Wichtig ist natürlich, dass zuvor gut am Thermometer geklopft wird.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 572 (1895).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 563 (1903).

Zunächst wurde jedesmal das gut gesäuberte Dewargefäss mit wenig Wasser und erbsengrossen Eisstücken, bereitet durch Ausfrierenlassen von Struvewasser, zu zwei Dritteln gefüllt, darauf Stopfen mit Thermometer eingeführt und gut gerührt, bis das Thermometer sich zu seinem konstanten Eispunkt einstellte. Nunmehr wurde eine vorgekühlte, stärkere Lösung von H_2O_2, H_3BO_3 oder beider mittels Pipette in das Eisgemisch eingetragen, gut durchgerührt und endlich eine kapillar ausgezogene Pipette eingesetzt, die durch einen Gummiring so im Führungsrohr gehalten wurde, dass ihre Öffnung in halber Höhe der Quecksilberkugel dicht an ihr zu liegen kam. Hatte sich nach gutem Rühren die Gleichgewichtstemperatur eingestellt und blieb sie über Minuten konstant, so wurde abgelesen, durch einen Schlauch eine Pipette Lösung entnommen, in zwei Portionen in zwei gewägte Titrierkölbchen gegeben und erneut die Temperatur kontrolliert — sie änderte sich bei der Entnahme nicht. Die Proben wurden nach Ausgleich mit der Zimmertemperatur gewägt und einmal nach Ansäuern mit $^1/_{10}$ norm. Permanganat, die andere nach Zusatz einer starken Mannitlösung mit $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ titriert. Damit ergab sich der Prozentgehalt und weiter das Verhältnis $s:L$, Gelöstes zu Lösungsmittel, und es konnte daraus die Depression errechnet und mit der gefundenen verglichen werden.

Das Verfahren in dieser Handhabung wurde zunächst an H_2O_2 mit einer grösseren Zahl von Messungen durchgeprüft; vgl. Tabelle 1, worin das Verhältnis $s:L$, $\varDelta$ ber., $\varDelta$ gef. und die Abweichung in Graden und Prozenten aufgeführt ist.

Tabelle 1. H_2O_2.

Verhältnis $\frac{(H_2O_2)}{H_2O} = \frac{s}{L}$	$\varDelta$ ber. in Grad	$\varDelta$ gef. in Grad	Abweichung von $\varDelta$ gef. gegen $\varDelta$ ber.		Richtung
			in Grad	in %	
1·384 : 98·62	0·763	0·768	0·005	0·6	zu hoch
1·221 : 98·78	0·673	0·675	0·002	0·3	" "
1·321 : 98·68	0·727	0·729	0·002	0·3	" "
1·300 : 98·70	0·716	0·713	0·003	0·4	zu tief
1·510 : 98·49	0·834	0·832	0·002	0·2	" "
1·264 : 98·74	0·696	0·701	0·005	0·7	zu hoch
1·015 : 98·98	0·558	0·564	0·006	1·1	" "
0·971 : 99·03	0·535	0·541	0·006	1·1	" "
0·951 : 99·05	0·521	0·523	0·002	0·4	" "

Der Fehler trat also nach beiden Seiten auf und betrug im Höchstfall etwa 1%, war zumeist aber kleiner und im Durchschnitt 0·5%. Versuche mit Borax allein, die nicht erst aufgeführt sind, zeigten ebenfalls keine grössere Abweichung als 1·2%.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass die Depressionen in den Gemischen um den gleichen Versuchsfehler nach beiden Seiten von den aus den Komponenten berechneten abweichen, dass also eine Anlagerung beider Molekülarten über den Betrag des Versuchsfehlers, also 0·5% hinaus nicht nachzuweisen ist. Dabei waren beide Stoffe nicht erst kurz vor der Messung miteinander in Berührung gekommen,

Tabelle 2. $H_2O_2 + H_3BO_3$.

Verhältnis $\frac{H_2O_2}{H_2O} = \frac{s_1}{L}$	$\Delta_{H_2O_2}$ ber. in Grad	Verhältnis $\frac{H_3BO_3}{H_2O} = \frac{s_2}{L}$	Δ_B ber. in Grad	Δ ber. $= \Delta_{H_2O_2} + \Delta_B$	Δ gef.	Abweichung von Δ gef. gegen Δ ber.		Molverhältnis $H_2O_2 : H_3BO_3$
						in Grad	in %	
1·707 : 96·83	0·958	1·465 : 96·83	0·451	1·409	1·412	0·003	0·5 zu hoch	ca. 2 : 1
1·449 : 98·33	0·801	0·221 : 98·33	0·068	0·869	0·874	0·005	0·6 „ „	ca. 10 : 1
1·396 : 98.39	0·772	0·216 : 98·39	0·065	0·837	0·839	0·002	0·2 „ „	
0·981 : 98·08	0·544	0·944 : 98·08	0·287	0·831	0·825	0·006	0·7 zu tief	ca. 2 : 1
0·973 : 98·09	0·539	0·936 : 98·09	0·285	0·824	0·823	0·001	0·1 „ „	

sondern hatten sich zum Teil tagelang in gemeinsamer Lösung nebeneinander befunden, um einer etwa trägen Einstellung des Gleichgewichtes Rechnung zu tragen.

Da nun aber Salze einer Perborsäure existieren, muss intermediär mit der Existenz einer freien Perborsäure (H_3BO_3, H_2O_2), wenn auch in minimaler Konzentration gerechnet werden, die freilich überwiegend in ihre Komponenten zerfällt.

Das Gleichgewicht (H_2O_2, H_3BO_3) $\rightleftarrows H_2O_2 + H_3BO_3$ muss nach obenstehenden Messungen ausserordentlich nach der rechten Seite verschoben liegen, die Gleichgewichtskonstante

$$K_{Zs} = \frac{[H_2O_2] \cdot [H_3BO_3]}{[(H_3BO_3,\ H_2O_2)]}$$

muss ausserordentlich gross sein.

Die Formel der Perborsäure (H_3BO_3, H_2O_2) ist dabei mit Hinblick auf das Na-Perborat $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ angenommen worden. Ihre Schreibweise, wie die im folgenden gebrauchte für das Perboration (BO_2, H_2O_2)$'$, soll nur über die zahlenmässige Zusammensetzung, nicht aber über die Konstitution von Säure und Ion etwas aussagen. Die Frage nach der Konstitution liegt ausserhalb der hier vorgenommenen Untersuchungen. Obschon sich die folgenden Feststellungen am besten mit der Auffassung der Perborate als Anlagerungsprodukten von H_2O_2, etwa in der Formulierung von F. Foerster

$$\begin{array}{c} H_2O\ H_2O \\ \diagdown\ \diagup \\ O{=}B{-}ONa \\ \diagup\ \vdots \\ H_2O\ H_2O_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \left[\begin{array}{c} aq \\ \vdots \\ O{=}B{-}O{-} \\ \vdots \\ H_2O_2 \end{array}\right]'$$

für Na-Perborat — für Perboration

vereinigen lassen, stehen sie nicht in Widerspruch zu anderen Deutungen der Konstitution der Perborate.

b) Leitfähigkeitsmessungen.

Es war schon früher im Dresdner Laboratorium versucht worden, die Leitfähigkeit eines H_2O_2—H_3BO_3-Gemisches mit der Summe der Leitvermögen der beiden Komponenten zu vergleichen und damit über die Existenz freier Perborsäure zu entscheiden. Die Versuche stiessen freilich auf die Schwierigkeit, dass H_2O_2 an platinierten Platinelektroden ständig unter O_2-Entwicklung katalytisch zersetzt wird und so seine Konzentration ändert.

Nachdem Calvert[1]) und Joyner[2]) in ihren von Bredig veranlassten Arbeiten von der Möglichkeit Gebrauch gemacht haben, die Leitfähigkeit H_2O_2-haltiger Lösungen zwischen verzinnten Eisenblechen zu messen, wurde dies Verfahren auf unseren Fall angewandt.

Als Leitgefäss L_1 diente ein etwa 10 cm hoher Zylinder von 5 cm Durchmesser. Die quadratischen Elektroden waren aus starkem Weissblech geschnitten, durch Eintauchen stark verzinnt, hatten eine Fläche von beiderseitig 9 qcm und waren durch ihre Zuleitungsstreifen in langen Führungsrohren mittels Siegellack festgehalten. Beide Rohre staken fest in dem Hartgummideckel des Gefässes; ausserdem wurde die gegenseitige Stellung der Elektroden noch durch eine Glasstabklammer in deren Mitte fixiert. Der Abstand beider betrug etwa 3·5 mm. Der Deckel enthielt weiterhin eine Bohrung zum Einfüllen bzw. Entnehmen von Lösung, eine für den Schaft des ringförmigen Glasrührers und in der letzten hing das Thermometer, in Zehntelgrade geteilt, dessen Eispunkt ein wenig oberhalb des Deckels zu liegen kam, und das mittels Lupe abgelesen wurde. Die Stellung des Deckels zum Glas war durch Marken festgelegt. Das Gefäss stand auf einem kleinen Gestell inmitten eines Eisbades.

Die Versuche sollten bei gleichbleibend 0° ausgeführt werden. Trotz Rührens konnte aber der Gefässinhalt — 100 ccm — in einem Eisgemisch infolge der relativ geringen Oberfläche und starken Ausstrahlung nach oben nicht über $+0·4°$ hinaus abgekühlt werden. Deshalb wurde dem Eis etwas konzentrierte Lösung von Kalialaun beigegeben, welche mit Eis eine Höchsterniedrigung von $-0·47°$ gibt. Die Temperatur im Trog sank dann langsam unter Rühren unter den Nullpunkt, langsam genug, um bei 0° bequem Messungen vorzunehmen.

Die Widerstandskapazität des Gefässes war nicht direkt zu bestimmen. Die für Gefässe kleiner Kapazität von Kohlrausch vorgeschlagenen Eichlösungen (etwa $^1/_{100}$ norm. KCl) gaben bei dem geringen Elektrodenabstand einen derartig geringen Widerstand, dass — wohl infolge der Eigenschaften der Zinnelektroden — überhaupt kein Minimum abzuhören war. Deshalb wurde mittelbar verfahren: Ich mass den Widerstand einer Borsäurelösung in meinem Gefäss, hernach den derselben Lösung in einem Leitgefäss mit platinierten Elektroden, deren Gefässkonstante dann ohne Schwierigkeit mit

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

$^1/_{100}$ norm. KCl-Lösung zu bestimmen war. Es ergab sich $C = 0{\cdot}033$, worin freilich der Fehler einer doppelten Messung enthalten ist. Da es bei dem vorliegenden Problem aber gar nicht auf die absoluten spezifischen Leitfähigkeiten, sondern nur auf den Vergleich relativer Grössen ankommt, werden im folgenden nicht erst die Werte $\varkappa$, sondern die reziproken gemessenen Widerstände $\frac{1}{W} = \varkappa'$ angegeben, d. h. relative Leitvermögen, die sich zu den wirklichen verhalten wie $1:C$.

Das benutzte Leitfähigkeitswasser hatte $\varkappa = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ bei 0°. Die benutzten H_2O_2- und H_3BO_3-Lösungen (aus Perhydrol Merck bzw. mehrfach umkristallisierter Borsäure hergestellt) hatten $\varkappa$-Werte zwischen 10^{-6} und 10^{-5}. Bei diesen geringen Leitfähigkeiten waren die Fehlermöglichkeiten ausserordentlich gross. Soweit es die lokalen und experimentellen Umstände nur irgend erlaubten, wurde beim Reinigen der Gefässe (Ausdämpfen), beim Ansetzen der Lösungen, bei den Messungen selbst mit der grössten Peinlichkeit verfahren. Dennoch gelang es nicht, die $\varkappa'$-Werte ein und derselben Lösung besser als auf einige Prozente zu reproduzieren.

$$\varkappa'_1\,(0{\cdot}4\text{ mol. }H_2O_2;\ H_2O) = \frac{1}{W} = \frac{\varkappa}{C} = 3{\cdot}09 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 0^\circ$$

$$\varkappa'_2\,(0{\cdot}2\text{ mol. }H_3BO_3;\ H_2O) = 1{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$$

$$\sum \varkappa'_1,\ \varkappa'_2 = 4{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$$

$$\varkappa'_3\,(0{\cdot}4\text{ mol. }H_2O_2;\ 0{\cdot}2\text{ mol. }H_3BO_3;\ H_2O) = 4{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$$

Da nun $\varkappa'\,(H_2O) = 0{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$, sind also $\sum \varkappa'_1$, $\varkappa'_2$ und $\varkappa'_3$ etwa um den Betrag des $\varkappa'$-Wertes des benutzten Wassers voneinander unterschieden. Nun enthalten die angegebenen Werte immer noch als Fehler die Eigenleitfähigkeit des Wassers. Die Art seiner Verunreinigungen ist nicht untersucht worden. Sie kann einmal basischer Natur sein (vom Gasballon herrührend) und müsste zu $\varkappa'_1$, $\varkappa'_2$ und $\varkappa'_3$ zugezählt werden. Man erhielte:

$$\sum \varkappa'_1,\ \varkappa'_2 + 2 \cdot \varkappa'\,(H_2O) = 4{\cdot}97 \cdot 10^{-4};\quad \varkappa'_3 + \varkappa'\,(H_2O) = 5{\cdot}01 \cdot 10^{-4},$$

also nahezu die gleichen Werte.

Sind aber die Verunreinigungen des Wassers saurer Natur (CO_2), so darf die Leitfähigkeit des Wassers nach Lundén[1]), Affinitätsmessungen, von der schwacher Säuren nicht abgezogen werden, da letztere (H_2O_2, H_3BO_3) und Kohlensäure ihre Dissoziation gegenseitig

[1]) Ahrens Sammlung usw., Enke, Stuttgart 1908.

zurückdrängen; man müsste vielmehr auch hier $\varkappa'$ (H_2O) ganz oder teilweise zu $\varkappa_1'$, $\varkappa_2'$, $\varkappa_3'$ zuzählen und würde so zu einem Unterschied zwischen korr. $\varkappa_3'$ und korr. $\sum \varkappa_1'$, $\varkappa_2'$ kommen, der kleiner ist als die Eigenleitfähigkeit des benutzten Wassers.

Es liegt also auch hier kein Anhalt vor, auf ein merkliches Zusammentreten von Borsäure und Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung einer — wie zu erwarten — stärkeren Säure zu schliessen; damit sind auch die obenstehenden Ergebnisse der kryoskopischen Messungen bestätigt.

Von einer noch exakteren Durchführung dieser Leitfähigkeitsmessungen mit einem viel hochwertigeren Wasser und strengeren Versuchsvorkehrungen wurde abgesehen.

2. Der Einfluss von H_2O_2 auf das Leitvermögen borsaurer Salze.

Das vorstehend benutzte Verfahren der Leitfähigkeitsmessung H_2O_2-haltiger Lösungen zwischen verzinnten Eisenblechelektroden wandte ich auf Lösungsgemische von Wasserstoffperoxyd und borsauren Salzen an.

Die Messungen wurden nach der Kohlrausch schen Methode[1]) mit Telefon und Messbrücke ausgeführt. Der Messdraht erwies sich als sehr ungleichmässig und wurde nachgeeicht. Einer Berücksichtigung der Korrekturfaktoren enthob ich mich, indem ich alle Abhörungen auf das Bereich 440—500 mm verteilte, aus sechs Punkten das Mittel zog, und bei der Bestimmung der Widerstandskapazitäten gleichermassen verfuhr, so dass bei der Berechnung der zweifach begangene Fehler f herausfiel, gemäss den Beziehungen:

$$C = f \cdot w_1 \cdot \varkappa_1, \quad \varkappa_2 = \frac{C}{f \cdot w_2} = \frac{w_1 \cdot \varkappa_1}{w_2}.$$

Als Leitgefässe dienten die in Fig. 1 abgebildeten U-Rohre. Die Elektroden waren kreisförmige Scheiben von 2·5 cm Durchmesser, an senkrechte Eisenschäfte genietet, durch Eintauchen stark verzinnt und mittels Gewinde in die gut in das Glas eingepassten Hartgummideckel festgeschraubt. Marken an Deckel und Glasrand fixierten die beiderseitige Stellung.

Die Messungen wurden alle bei 0°, d. h. in einem lebhaft gerührten Bad von Wasser und fein gestossenem Eis ausgeführt.

Zur Vermeidung jeder durch Verunreinigungen katalytisch verursachten Sauerstoffentwicklung wurden ausser sämtlichen Gefässen auch die Elektrodenbleche längere Zeit ausgedämpft.

Die Minima sind freilich bei den Weissblechelektroden wesentlich schlechter zu hören als an platiniertem Platin. Eigenartigerweise waren sie besonders verwaschen, sobald die zu messenden Widerstände unter 1500 und über 9000 Ohm betrugen. Diesem Umstand wurde durch passende Abmessung der Leitgefässe Rechnung getragen. Innerhalb des genannten Bereiches liessen sich die Anschwellungen bequem zwischen 2—3 mm

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1918.

des Messdrahtes eingabeln, so dass die Ablesungen stets auf 0·5 mm, die gemessenen Leitfähigkeiten auf etwa 0·2% reproduzierbar waren.

Die Widerstandskapazität von Gefäss L_2 (50 ccm Lösung fassend) betrug an $^1/_{10}$ norm. KCl bei 0° gemessen 13·43, die von Gefäss L_3 (auf 100 ccm eingerichtet) an $^1/_{100}$ norm. KCl bei 0° gemessen 2·641.

Das benutzte Leitfähigkeitswasser, gleichen Ursprungs und gleicher Zubereitung wie oben erwähnt, hatte bei diesen Messungen $\varkappa = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ bei 0°. Dieser Betrag wurde, weil er von der Grössenordnung der Versuchsfehler bei den folgenden Messreihen war, nicht abgerechnet.

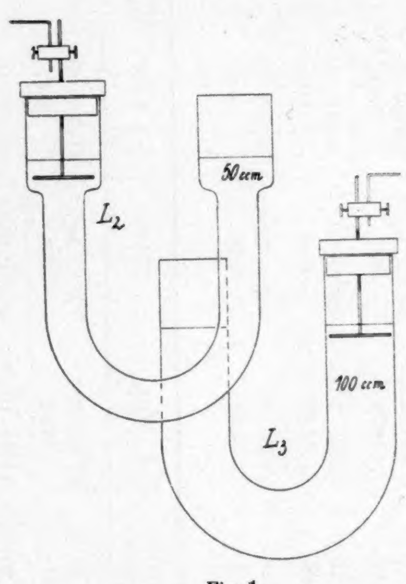


Fig. 1.
Massstab 1 : 3.

Untersucht wurden — wegen der grösseren Löslichkeit von K-Borax und K-Perborat — Kaliummetaborat- und Kaliborax-Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd. Im Verlaufe der Versuche ergab sich, dass das H_2O_2 bei seinem nicht sehr grossen Einfluss auf das Leitvermögen der Borate nicht so genau eingestellt zu sein brauchte wie diese.

Tabelle 3 stellt die Beobachtungen zusammen. Für die Äquivalentverdünnungen, bezogen auf das Alkali, 5, 10, 25 wurde Leitgefäss L_2 benutzt; für $v = 50$ Leitgefäss L_3. Da man es mit hydrolysierten Salzen zu tun hat, bedeuten die λ_v-Werte scheinbare Leitfähigkeiten.

Tabelle 3.

$\varkappa$ und λ_v bei 0°.

KBO_2	Ohne H_2O_2	$+ 1/2\, H_2O_2$	$+ 1\, H_2O_2$	$+ 2\, H_2O_2$	$+ 4\, H_2O_2$	$+ 6\, H_2O_2$	
$v = 5$	$\varkappa = 0.889 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 44.47$	$0.8539 \cdot 10^{-2}$ 42.70	$0.8185 \cdot 10^{-2}$ 40.93	$0.7784 \cdot 10^{-2}$ 38.92	$0.7464 \cdot 10^{-2}$ 37.32	$0.7355 \cdot 10^{-2}$ 36.78	Leitgefäss L_2 $C = 13.43$ ($1/10$ n. KCl)
$v = 10$	$\varkappa = 0.4766 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 47.66$	$0.4700 \cdot 10^{-2}$ 47.00	$0.4634 \cdot 10^{-2}$ 46.34	$0.4525 \cdot 10^{-2}$ 45.25	$0.4409 \cdot 10^{-2}$ 44.09	$0.4347 \cdot 10^{-2}$ 43.47	
$v = 25$	$\varkappa = 0.2060 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 51.50$	$0.2038 \cdot 10^{-2}$ 50.95	$0.2029 \cdot 10^{-2}$ 50.73	$0.2019 \cdot 10^{-2}$ 50.48	$0.2009 \cdot 10^{-2}$ 50.23	$0.2007 \cdot 10^{-2}$ 50.18	
$v = 50$	$\varkappa = 0.1062 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 53.11$	— —	$0.1056 \cdot 10^{-2}$ 52.81	$0.1056 \cdot 10^{-2}$ 52.78	$0.1053 \cdot 10^{-2}$ 52.64	$0.1053 \cdot 10^{-2}$ 52.65	$L_3, C = 2.641$ ($1/100$ n. KCl)

$K_2B_4O_7$	Ohne H_2O_2	$+ 1/2\, H_2O_2$/aq $= 1\, H_2O_2$/Mol	$+ 1\, H_2O_2$	$+ 2\, H_2O_2$	$+ 4\, H_2O_2$	$+ 6\, H_2O_2$	
Äq.-vol. $v = 5$	$\varkappa = 0.8164 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 40.82$	$0.7960 \cdot 10^{-2}$ 39.80	$0.7768 \cdot 10^{-2}$ 38.84	$0.7530 \cdot 10^{-2}$ 37.65	$0.7328 \cdot 10^{-2}$ 36.64	— —	L_2
$v = 10$	$\varkappa = 0.4565 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 45.65$	$0.4518 \cdot 10^{-2}$ 45.18	$0.4464 \cdot 10^{-2}$ 44.64	$0.4394 \cdot 10^{-2}$ 43.94	$0.4322 \cdot 10^{-2}$ 43.22	— —	
$v = 25$	$\varkappa = 0.2010 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 50.25$	$0.2002 \cdot 10^{-2}$ 50.05	$0.1997 \cdot 10^{-2}$ 49.93	$0.1989 \cdot 10^{-2}$ 49.72	$0.1977 \cdot 10^{-2}$ 49.43	$0.1968 \cdot 10^{-2}$ 49.20	
$v = 50$	$\varkappa = 0.1046 \cdot 10^{-2}$ $\lambda_v = 52.30$	— —	$0.1044 \cdot 10^{-2}$ 52.22	$0.1043 \cdot 10^{-2}$ 52.15	$0.1041 \cdot 10^{-2}$ 52.03	$0.1039 \cdot 10^{-2}$ 51.96	L_3

Aus Tabelle 3, besser noch aus Fig. 2, wo die Äquivalentleitvermögen für jede Verdünnungsstufe in Abhängigkeit des H_2O_2-Gehaltes aufgetragen sind, erhellt folgendes:

Steigender H_2O_2-Gehalt bewirkt bei Metaborat- wie bei Boraxlösungen eine merkliche Verminderung des Leitvermögens. Am stärksten ist diese in den höheren Konzentrationen, wo sie über $4H_2O_2$ (Borax) und $6H_2O_2$ (Metaborat) noch hinausreicht. Bei den Verdünnungen $v = 25$ und 50 ist der Einfluss an sich geringer und scheint

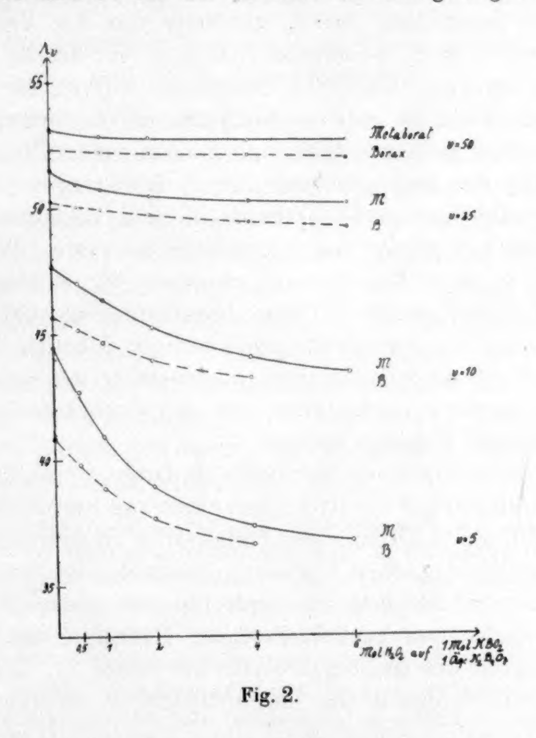


Fig. 2.

bei mehr als vier zugesetzten Molekülen H_2O_2 nur mehr geringen Rückgang der λ_v zu bewirken. Die scheinbaren Leitvermögen der reinen Boraxlösungen sind infolge der geringeren Hydrolyse, bei den höheren Konzentrationen wohl auch infolge der Anwesenheit komplexer Ionen von geringerer Beweglichkeit durchgehend kleiner als die der entsprechenden Metaboratverdünnungen.

Aus den Messungen darf geschlossen werden, dass der Rückgang der Leitvermögen bei H_2O_2-Zusatz von einer Verminderung der hydrolytisch erzeugten OH'-Konzentration infolge einfacher Persalzbildung,

namentlich in den grösseren Verdünnungen — vielleicht aber auch von der Bildung von Ionen mit einem H_2O_2-Gehalt grösser als 1 — schliesslich auch in den höheren Konzentrationen von der Bildung komplexer Ionen mit mehreren B-Atomen und H_2O_2-Molekülen (worauf spätere Versuche hinweisen) mit verminderter Beweglichkeit und geringerem Hydrolysengrad herrührt.

Die Kurvenschar in Fig. 2: λ_v in Abhängigkeit vom H_2O_2-Zusatz mit dem Parameter der Verdünnung und ebenfalls eine — hier nicht beigelegte — Darstellung der λ_v abhängig von der Verdünnung mit dem Parameter des H_2O_2-Gehaltes erinnerte sehr an die von Kahlenberg und Schreiner (loc. cit.) ermittelten Kurven für den Einfluss mehrwertiger Alkohole auf das Leitvermögen borsaurer Salze. Ihr ähnlicher Verlauf zeigt gleichfalls mit zunehmendem Polyalkoholzusatz Verminderung des Leitvermögens infolge Rückganges der Hydrolyse und verringerter Ionenbeweglichkeit. Die Polyalkoholborsäuren sind ja bekanntlich viel stärker als die einfache Borsäure. Wahrscheinlich bestehen noch mehr Beziehungen zwischen der Bindung von Polyalkoholen und H_2O_2 an Borationen. Hervorzuheben sind nur die zwei Tatsachen, dass die Anlagerung mehrwertiger Alkohole im Gegensatz zu der von H_2O_2 an freie Borsäure nachweisbar ist, wohingegen man von der Perborsäure, nicht aber von den Polyalkoholborsäuren hat Salze kristallisiert isolieren können.

Soweit die qualitativen Schlüsse. Anfangs wurde daran gedacht, aus den Leitfähigkeiten die Hydrolysengrade von Perboratlösungen und daraus die Affinitätskonstante der Perborsäure zu ermitteln, etwa nach dem Walker-Bredigschen Verfahren, wonach man erst die scheinbare Äquivalentleitfähigkeit des hydrolysierten Salzes λ_1, dann bei durch Säureüberschuss zurückgedrängter Hydrolyse die wahre Äquivalentleitfähigkeit des nicht hydrolysierten Salzes λ_{vs} und schliesslich die Äquivalentleitfähigkeit der durch Hydrolyse entstandenen freien Base λ_{vB} zu bestimmen hat: Hydrolysengrad $x = \frac{\lambda_1 - \lambda_{vs}}{\lambda_{vB} - \lambda_{vs}}$.

Nun ist, wie aus den Kurven hervorgeht, in genauer Perboratlösung, d. h. beim Verhältnis $B : H_2O_2 = 1 : 1$ keine einheitliche Salzlösung vorhanden, denn dann dürfte weiterer H_2O_2-Zusatz keinen Einfluss mehr auf das Leitvermögen haben. Vielmehr steht das Perboration im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten H_2O_2 und Metaboration. Man könnte nun diesen Zerfall durch H_2O_2-Überschuss hintanhalten. Bei der Hydrolyse des Perborations aber muss neben freiem Hydroxylion die freie schwach dissoziierte Säure, Perborsäure

ntstehen; diese aber ist wiederum, wie oben dargetan, praktisch vollommen in Borsäure und H_2O_2 aufgespalten. H_2O_2-Überschuss würde lso nicht nur dem erstgenannten Zerfall, sondern zugleich auch dem ydrolytischen entgegenwirken, so dass sich die Leitvermögen von ydrolysiertem und nicht hydrolysiertem Salz gar nicht gesondert betimmen lassen. Damit wird also die Bestimmung von Hydrolysengrad nd Affinitätskonstante auf diesem Wege unmöglich.

3. Kryoskopische Messungen an H_2O_2-Metaborat und H_2O_2-Boraxlösungen.

Ob und wieviel Wasserstoffperoxyd sich an die Ionen der Borsäure anlagert, muss an der verminderten osmotischen Konzentration hres Gemisches gegenüber der Summe der osmotischen Konzentraionen der Komponenten zu ersehen sein.

Die folgenden Messungen wurden nach dem oben beschriebenen kryoskopischen Verfahren ausgeführt. Da sich freilich die Gefrierpunktserniedrigungen reiner Boratlösungen infolge ihrer Dissoziation nicht genau wie die molekular gelösten Stoffe aus der bekannten Formel heraus ermitteln lassen, wurden zunächst empirisch die Depressionen von Metaborat- und Boraxlösungen verschiedener Konzentrationen bestimmt und zu Kurven verwertet, aus denen dann die Depressionen anderer Verdünnungen zu entnehmen waren.

Zu diesem Zwecke wurde in das eisgefüllte Dewargefäss nach Ablesung des Eispunktes etwas von der betreffenden vorgekühlten konzentrierten Lösung eingebracht und gerührt; nunmehr wurde statt der früheren Kapillarpipette eine wohlgeeichte, trockene 10 ccm-Pipette passend eingeführt und nach Einstellung der konstanten Temperatur eine Probe von 10 ccm entnommen. Darauf wurde erneut Lösung zugesetzt und in der gleichen Weise abgelesen und Probe genommen.

Die Proben wurden mit Methylorange und $^1/_{10}$ norm. HCl titriert. An Borsäure gebundenes Alkali lässt sich, wie aus Vorversuchen zu ersehen war, sehr genau mit diesem Indikator bestimmen. Zu beachten ist nur, dass man nicht wie bei Sodatitrationen die erste Verfärbung des gelben Tones als Umschlag nehmen darf, indem dort der folgende Tropfen schon tiefe Rötung zeigt. Die freiwerdende, nicht flüchtige Borsäure beeinflusst nämlich schon lange vor dem Äquivalenzpunkt den Indikator nach braun hin; erst wenn in das Braun mit einem Tropfen ein deutlich roter Stich kommt, ist die Titration beendet.

Die Tabelle 4 gibt die Δ-Werte für Na-Metaborat etwa zwischen 0·04 und 0·1 mol. und die für K-Metaborat und K-Borax etwa zwischen 0·02 und 0·25 mol. an; diese Δ-Werte sind in den Fig. 3, 4, 5 in Abhängigkeit von den molaren Konzentrationen eingezeichnet.

Tabelle 4.

Na-Metaborat			*K*-Metaborat			*K*-Borax		
auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ n. *HCl*	$NaBO_2$ mol.	Δ in Grad	auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ n. *HCl*	KBO_2 mol.	Δ in Grad	auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ n. *HCl*	$K_2B_4O_7$ mol.	Δ in Grad
3·70	—	0·132	1·50	—	0·058	2·28	$0{\cdot}011_4$	0·127
4·20	0·042	0·148	2·20	0·022	0·080	3·90	—	0·185
5·03	—	0·176	3·35	—	0·121	5·47	—	0·255
5·34	—	0·186	4·55	—	0·165	6·50	—	0·284
5·96	—	0·207	6·40	—	0·226	7·83	—	0·338
6·33	—	0·214	7·25	—	0·249	10·40	0·052	0·420
7·42	—	0·248	9·68	—	0·323	12·15	—	0·476
7·83	—	0·260	11·38	0·114	0·377	14·05	—	0·526
8·35	$0{\cdot}083_5$	0·276	13·45	—	0·447	16·05	—	0·588
9·37	—	0·310	15·01	—	0·502	18·45	—	0·639
10·05	—	0·328	16·95	—	0·559	19·68	—	0·679
			19·18	—	0·626	22·06	$0{\cdot}110_3$	0·733
			20·82	0·208	0·675	24·42	—	0·790
			22·55	—	0·730			

Die $NaBO_2$-Kurve verläuft annähernd linear, wie ja bei der geringfügigen Änderung des Dissoziationsgrades α, strenger genommen des osmotischen Koeffizienten f_0 im Intervall 0·04 bis 0·1 mol. zu erwarten ist.

Die Δ-Kurve für KBO_2 zeigt eine ganz schwache Krümmung, indem im Intervall 0·02 bis 0·2 das Sinken von f_0 bzw. α, sich leicht bemerkbar macht.

An der Δ-Kurve für $K_2B_4O_7$ zeigt sich die Krümmung viel deutlicher, da in den grossen Verdünnungen fast durchweg freie Borsäure neben den Ionen des Metaborats vorliegt, wohingegen bei der Konzentration 0·1 mol. die Borsäure vorwiegend komplex an Metaboration gebunden ist zu einem Ion, das auf eine negative Ladung wohl zwei Atome Bor enthält, etwa vom Typus HB_2O_4'. So kommt es, dass die osmotischen Konzentrationen von 0·02 mol. KBO_2 und 0·01 mol. $K_2B_4O_7$ sich etwa wie 4 : 6 verhalten, während die von 0·2 mol. KBO_2 und 0·1 mol. $K_2B_4O_7$ ziemlich die gleichen sind. Auf diese Tatsache haben bereits Kahlenberg und Schreiner (loc. cit.) hingewiesen.

Nunmehr wurden *Na*-Perboratlösungen, d. h. $NaBO_2 - H_2O_2$-Gemische vom Molverhältnis 1 : 1 gemessen. Von zwei Probenahmen (je 10 ccm) wurde jede gewägt und die eine auf H_2O_2, die andere auf $NaBO_2$ titriert. Obschon die Lösungen möglichst genau angesetzt wurden, weicht die molekulare Konzentration von H_2O_2 von der des

Metaborats ein wenig ab, was bei der Berechnung natürlich berücksichtigt wurde, für das Gesamtbild aber ohne Bedeutung ist. Aus den beiden Gehalten und dem Gewicht ergaben sich die Gewichtsanteile der gelösten Stoffe. Die von H_2O_2 allein zu erwartende Depression wurde aus der Formel errechnet, die vom Metaborat der Kurve entnommen und endlich die Summe der berechneten Δ mit dem gefundenen verglichen; δ bedeutet die Abweichung beider.

Tabelle 5.

$NaBO_2 + 1\,H_2O_2$.

$NaBO_2$ mol.	$NaBO_2$ in %	H_2O_2 in %	H_2O_2 mol.	Δ_{NaBO_2} interp. in Grad	$\Delta_{H_2O_2}$ ber. in Grad	Δ_{NaBO_2} interp. + $\Delta_{H_2O_2}$ ber. in Grad	Δ gef. in Grad	δ in Grad	$\frac{\delta}{\Delta_{H_2O_2}\text{ ber.}}$ in %
0·0466	0·311	0·152	0·0455	0·164	0·084	0·248	0·204	0·044	52
0·0547	0·365	0·180	0·0535	0·189	0·099	0·288	0·228	0·060	—
0·0580	0·387	0·194	0·0575	0·200	0·106	0·306	0·242	0·064	60
0·0658	0·439	0·219	0·0653	0·224	0·120	0·344	0·264	0·080	—
0·0680	0·453	0·226	0·0670	0·230	0·124	0·354	0·272	0·082	67
0·0730	0·487	0·244	0·0725	0·246	0·134	0·380	0·287	0·093	—
0·0755	0·503	0·255	0·0755	0·252	0·140	0·392	0·293	0·099	70

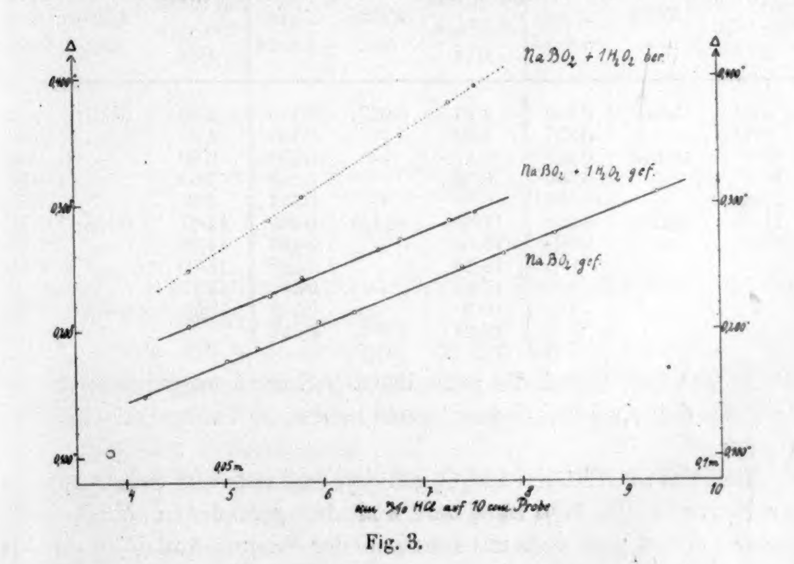


Fig. 3.

Tabelle 5 und vor allem Fig. 3 zeigen, dass mit steigender Konzentration die osmotische Konzentration der Perboratlösung immer

mehr hinter der Summe der Δ der beiden Komponenten zurückbleibt und sich der der entsprechenden Metaboratlösung annähert. Die einfachste Annahme, die hier gemacht werden kann, ist die, dass bei $c = 0.05$ etwa 50% vom Metaborat und H_2O_2 zu einem einfachen Perboration $(BO_2, H_2O_2)'$ zusammentreten, und dass sich bei steigender Konzentration das Gleichgewicht zugunsten des Perborates verschiebt. Wieweit diese Annahme richtig ist, werden spätere Untersuchungen erweisen.

Um die Anlagerungen in höheren Konzentrationen zu studieren, wurde zu Kalimetaborat und Kaliborax übergegangen.

Kaliummetaborat wurde im Bereich $c = 0.02$ mol. bis 0.22 mol. mit $^1/_2$ Mol, 1 Mol und 2 Mol H_2O_2 je Mol KBO_2 zusammengebracht. Die theoretischen Werte von $\Delta_{KBO_2} + \Delta_{H_2O_2}$ wurden wiederum aus den Titrationen berechnet; jedoch sind die einzelnen Angaben in der folgenden Tabelle 6 ausgelassen worden.

Tabelle 6.

$KBO_2 + {}^1/_2 H_2O_2$			$KBO_2 + 1 H_2O_2$			$KBO_2 + 2 H_2O_2$		
auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ n. HCl	KBO_2 mol.	Δ gef. in Grad	auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ n. HCl	KBO_2 mol.	Δ gef. in Grad	auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ n. HCl	KBO_2 mol.	Δ gef. in Grad
6·50	0·0650	0·242	2·25	$0·022_5$	0·110	2·70	$0·027_0$	0·165
8·30	—	0·297	3·50	—	0·159	4·45	—	0·243
13·75	0·1375	0·442	5·47	—	0·229	6·60	—	0·346
16·20	—	0·506	6·68	—	0·269	7·65	—	0·377
19·36	—	0·582	8·40	—	0·324	9·60	—	0·461
21·05	0·2105	0·620	11·33	0·1133	0·405	11·87	$0·118_7$	0·542
23·60	—	0·680	13·75	—	0·466	14·25	—	0·623
			16·40	—	0·525	16·10	—	0·677
			17·63	—	0·551	17·12	—	0·708
			19·10	—	0·579	19·50	0·195	0·775
			22·40	$0·224_0$	0·647			

In der Fig. 4 sind die gefundenen Δ-Kurven ausgezogen bzw. gestrichelt, die entsprechenden theoretischen Δ-Kurven sind punktiert worden.

Die Kurve $KBO_2 + 1 H_2O_2$ gef. bewegt sich ein Stück zwischen der Kurve $KBO_2 + {}^1/_2 H_2O_2$ ber. und der gefundenen KBO_2-Kurve. Dieser Verlauf lässt sich mit zunehmender Bindung von H_2O_2 erklären. Dass dies aber nicht allein statthat, zeigt der weitere Gang: Die Δ-Kurve schneidet etwa bei $c = 0.15$ die KBO_2-Kurve und setzt sich unterhalb dieser fort. Das heisst: in dem folgenden Bereich

ist die osmotische Konzentration einer Perboratlösung geringer als die der entsprechenden Metaboratlösung: es scheinen also die Perborationen sich hier mit zunehmender Konzentration zu polymerisieren, wobei die nächstliegende Annahme etwa die Bildung von Ionen des Typus $[(BO_2)_2, (H_2O_2)_2]''$ entsprechend dem Boraxrest $[(BO_2)_2, B_2O_3]''$ wäre, wohingegen dem einfachen Ion $(BO_2, H_2O_2)'$ etwa das Biboration einer 0·1 mol. Boraxlösung $(BO_2, HBO_2)'$ gegenüberzustellen ist. Zwei Vorgänge: die Bindung von H_2O_2 an Boration und ein Zusammentreten der Perborationen müssen sich jedenfalls hier überlagern, und

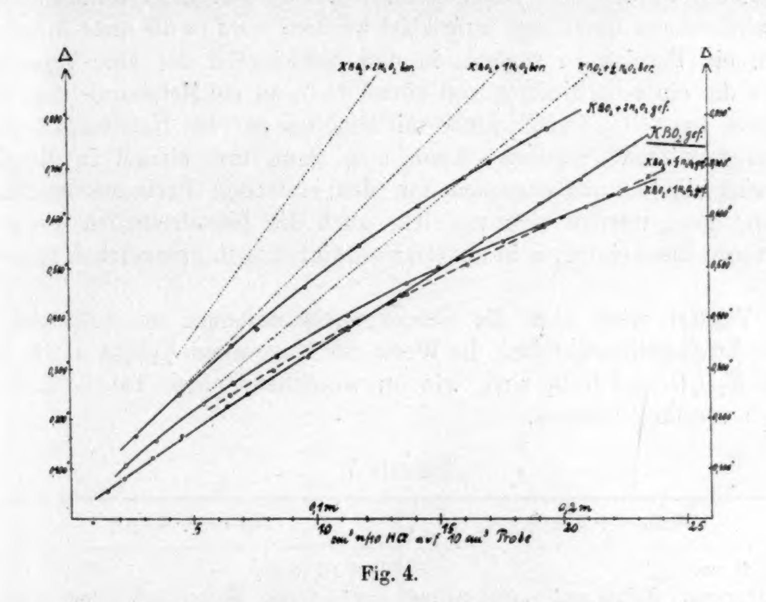


Fig. 4.

der zweite Vorgang dürfte schon einsetzen, bevor die KBO_2, $1\,H_2O_2$-Kurve die KBO_2-Kurve schneidet.

Die Kurve KBO_2, $^1/_2\,H_2O_2$ gef., im Kurvenblatt gestrichelt, zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf. Sie schneidet schon bei etwa $c = 0{\cdot}12$ mol. die KBO_2-Linie, also auch hier Anlagerung von H_2O_2 und Assoziation der entstehenden Perborationen.

Die Kurve $KBO_2 + 2\,H_2O_2$ gef. endlich verläuft hauptsächlich im Feld zwischen der empirischen KBO_2-Linie und der theoretischen $KBO_2 + 1\,H_2O_2$-Kurve. Dies liesse sich zwar schon durch Bindung von mehr als ein H_2O_2 an ein Boration erklären. Perborate mit dem Verhältnis $H_2O_2 : B$ grösser als 1 hat man ja bereits dargestellt, auch hat Wetlessen (loc. cit.) bei Untersuchung der Darstellungsbedingungen

von Natriumperborat gezeigt, dass bei einem gewissen H_2O_2-Überschuss aus Na-Metaboratlösung kein $(NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O)$ mehr ausfällt, sondern offenbar ein Körper mit höherem H_2O_2-Gehalt in Lösung bleibt. Nach den Betrachtungen an den beiden vorerwähnten Kurven dürften aber wohl auch hier Polymerisationen der Perborationen stattfinden und so die osmotischen Konzentrationen verringern.

Mehr lässt sich vorläufig aus den kryoskopischen Befunden nicht schliessen; sie sagen ja lediglich aus, dass die Molekülzahlen (im osmotischen Sinne) abnehmen, aber nicht genau, welche Molekülarten gebunden werden oder zusammentreten. Soll nun dieser Komplex von Erscheinungen überhaupt aufgeklärt werden, wird es die erste Aufgabe sein, ein Bereich zu suchen, in dem vorwiegend der eine Vorgang, etwa die einfache Bindung von einem H_2O_2 an ein Metaborat [und ein solches Ion $(BO_2, H_2O_2)'$ dürfte mit Hinblick auf das Natriumperborat wohl existieren!] statthat. Kann man dann erst einmal in diesem Bereich die Affinitätseigenschaften des einfachen Perborations festlegen, dann werden sich vielleicht auch die hinzutretenden komplizierteren Erscheinungen in andern Konzentrationen untersuchen lassen.

Vorerst seien noch die Gefrierpunktsmessungen an Kaliborax–H_2O_2-Lösungen aufgeführt; die Werte der Messreihen $K_2B_4O_7 + 2\,H_2O_2$ und $K_2B_4O_7 + 4\,H_2O_2$ sind, wie im vorstehenden, zu Tabelle 7 und Fig. 5 vereinigt worden.

Tabelle 7.

$K_2B_4O_7 + 2\,H_2O_2$			$K_2B_4O_7 + 4\,H_2O_2$		
auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ norm. HCl	$K_2B_4O_7$ mol.	Δ gef. in Grad	auf 10 ccm ccm $^1/_{10}$ norm. HCl	$K_2B_4O_7$ mol.	Δ gef. in Grad
1·80	0·009	0·122	3·15	0·015$_8$	0·229
3·25	—	0·200	4·05	—	0·281
5·28	—	0·288	5·13	—	0·355
6·98	—	0·358	6·80	—	0·430
8·00	—	0·394	8·05	—	0·503
12·63	0·063$_2$	0·559	10·25	0·051$_3$	0·602
14·55	—	0·619	13·30	—	0·733
17·12	—	0·690	14·50	—	0·780
20·85	0·104$_3$	0·798	17·00	—	0·882
22·13	—	0·820	20·37	0·101$_9$	1·000

Aus dem Verlauf der Kurven: die $(K_2B_4O_7 + 2\,H_2O_2)$-Kurve verläuft weit unterhalb der theoretischen $(K_2B_4O_7, 2\,H_2O_2)$-Kurve, dicht

über der KBO_2-Linie, und die gefundene ($K_2B_4O_7 + 4\,H_2O_2$)-Kurve liegt in der Hauptsache im Feld zwischen der KBO_2-Linie und der theoretischen ($K_2B_4O_7$, $2\,H_2O_2$)-Kurve, wenig unterhalb dieser — geht hervor, dass auch in Boraxlösungen Wasserstoffperoxyd gebunden wird. In starken Verdünnungen, wo, wie durch frühere Arbeiten dargetan ist, Borax weitgehend in Metaborat und freie Borsäure aufgespalten ist, dürfte die Bindung von H_2O_2 die nämliche wie in entsprechenden Metaboratverdünnungen sein. Anders in stärkeren Lösungen, etwa in 0·1 mol. Borax, wo die Borsäure vornehmlich komplex an Borationen gebunden ist. Da gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder

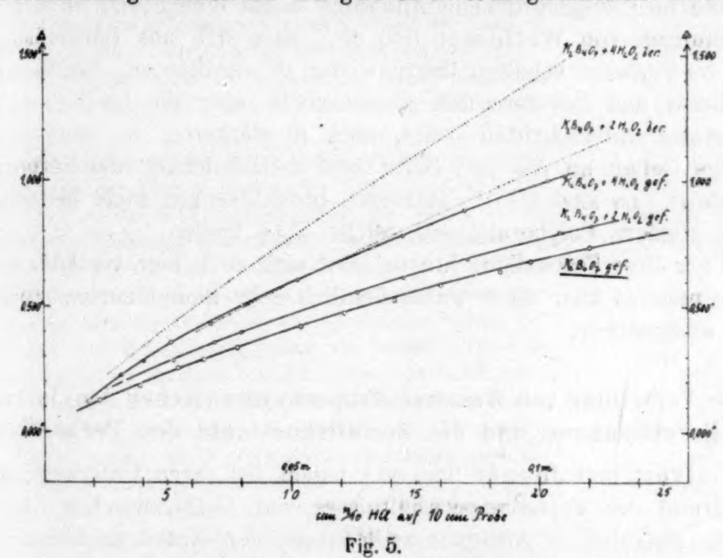


Fig. 5.

lagert sich H_2O_2 an Metaboration an, lässt dies dadurch immer mehr aus den Komplexionen austreten und setzt gleichzeitig die Borsäure in Freiheit — oder das Polyboration, etwa ein Biboration selbst ist in der Lage, H_2O_2 aufzunehmen.

Im ersten Fall — vgl. Kurve $K_2B_4O_7 + 2\,H_2O_2$ gef. — würden nun den zwei an Metaboration gebundenen Molekülen H_2O_2 zwei frei werdende Moleküle Borsäure entsprechen. An der osmotischen Konzentration der Lösung gegenüber dem aus $K_2B_4O_7$ und H_2O_2 berechneten Werte würde sich zunächst nichts ändern; erst durch die Assoziation der Perborationen würde sie sich um einiges verringern. Da nun aber in der Gegend $c = 0{\cdot}1$ mol. die Kurve $K_2B_4O_7 + 2\,H_2O_2$ gef. sehr weitab von der theoretischen und ausserordentlich nahe der Borax-

kurve liegt, ist die erste Annahme sehr unwahrscheinlich. Vielmehr wird das komplexe Ion der Boraxlösung Wasserstoffsuperoxyd binden, etwa auf ein HB_2O_4' ein H_2O_2; damit steht der Verlauf der (Borax + $2H_2O_2$)-Kurve in Einklang und ebenso der der (Borax + $4H_2O_2$)-Kurve: da werden hauptsächlich $2H_2O_2$ von zwei Polyborationen aufgenommen, so dass man auf das entsprechende Δ der theoretischen (Borax + $2H_2O_2$)-Kurve kommt; die geringe Abweichung der gefundenen Kurve von dieser dürfte sich mit einer weiteren Bindung von H_2O_2 oder mit einer weiteren teilweisen Assoziation der Polyborat—H_2O_2-Ionen erklären lassen.

Die hier ausgesprochene Annahme findet eine Stütze in den Beobachtungen von Wetlessen (loc. cit.), dass sich aus Boraxlösungen kein *Na*-Perborat erhalten lässt: weder in verdünnten, wo Borax in Metaborat und Borsäure fast ganz zerfällt, aber die Löslichkeit des Perborates unterschritten bleibt, noch in stärkeren, wo der zahlenmässige Gehalt an $Na^{\cdot}$ und Borat weit die Löslichkeit des Perborates übersteigt. Es sind also in stärkeren Boraxlösungen nicht Metaborationen, sondern Polyborationen, welche H_2O_2 binden.

Über diese Feststellung hinaus lässt sich auch hier vorläufig noch nichts näheres über diese wahrscheinlich sehr komplizierten Verhältnisse aussprechen.

4. Die Verteilung von Wasserstoffsuperoxyd zwischen Amylalkohol und Boratlösungen und die Zerfallskonstante des Perborations.

Calvert und Joyner (loc. cit.) haben bei ihren Untersuchungen auf Grund des Verteilungsverhältnisses von H_2O_2 zwischen Wasser und Amylalkohol in Alkaliperoxydlösungen den Anteil an freiem und gebundenem H_2O_2 bestimmt. Diese Methode musste sich auch auf Perboratlösungen anwenden lassen.

Schüttelt man eine solche Lösung mit Amylalkohol aus und bestimmt man in beiden Phasen die H_2O_2-Konzentration, so gibt die der alkoholischen Phase, multipliziert mit dem Verteilungsfaktor, die Konzentration freien Wasserstoffsuperoxydes in der Salzlösung, die Differenz von Gesamt-H_2O_2 und freiem H_2O_2 dagegen den durch die Borationen gebundenen Anteil an.

Um diese Messungen mit den Gefrierpunktsversuchen vergleichen zu können, wurden sie — bis auf einen Sonderversuch — bei 0°, also in einem Eisbad vorgenommen.

Als Amylalkohol benutzte ich die Fraktion vom Siedepunkt 128—132° eines von Kahlbaum gelieferten Gärungsisoamylalkohols, pyridinfrei D. A. V. Vorgenommen wurden

die Ausschüttelungen in hohen Glasflaschen von etwa 300 ccm Inhalt mit sehr gut eingeriebenen Stopfen; dazu eigneten sich ganz vorzüglich die Perhydrolflaschen der sogenannten Tropenpackung von Merck. Wässerige Lösung und Alkohol wurden zunächst auf 0° vorgekühlt, sodann wurden in die gut gereinigten, ausgedämpften und getrockneten Flaschen 200 ccm der Lösung und 40 ccm Alkohol eingefüllt und die Glasstöpsel von aussen durch eine Bindfadenschlinge festgeknüpft. Um den Hals der Flaschen wurde mittels einer abschraubbaren Fassung ein genügend langer nach oben verlaufender Bügel befestigt, so dass die Flaschen durch diesen in vertikaler Richtung von der Hand geschüttelt werden konnten.

Auf den Boden eines Hempelschen Kühlkastens war eine Blechplatte festgeklemmt, an die eine zweifach konisch gebogene Spirale (Matratzenfeder) angenietet war. In die Verjüngung der Feder passten die Schüttelflaschen eben hinein; bis über den Hals befanden sie sich in dem feinen Eis—Wasser-Gemisch. Durch die Federung wurde das Schütteln der Flaschen mittels des Bügels ausserordentlich erleichtert (vgl. Fig. 6).

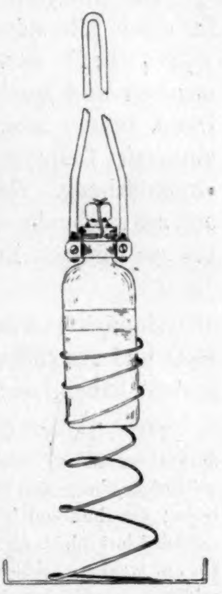


Fig. 6.
Massstab 1 : 6.

Trotz der ausführlichen Angaben der beiden genannten Autoren begegneten die Versuche anfänglich verschiedenen Schwierigkeiten.

Die eine lag in der langsamen Trennung der beiden durchgeschüttelten Phasen, die Joyner dadurch zu umgehen angibt, dass er das Schüttelungsgemisch eine Minute lebhaft zentrifugiert. Schleudert man aber das eisgekühlte Gemisch, so wird die wässerige Schicht selbst nach langer Zeit nicht klar erhalten, da sie sich dabei langsam erwärmt, mit zunehmender Temperatur aber die Löslichkeit des Alkohols in Wasser abnimmt und sich infolgedessen immer von neuem Alkohol in Form einer trüben Emulsion aus der Lösung abscheidet. Aus diesem Grunde wurden die Gläser mit dem Schüttelgemisch in Bechern mit fein zerstossenem Eis zentrifugiert. Aber selbst dies genügte nicht, die 0°-Temperatur einzuhalten und die Phasen klar übereinander zu schichten.

Ich liess die Flaschen daher nach dem Schütteln einige Stunden in Eis stehen. Die Schichten trennten sich langsam von selbst, so dass nach vier Stunden ohne weiteres Proben zur Analyse entnommen werden konnten. In die wässerige Schicht wurde ein genügend langes, am Ende gebogen ausgezogenes und zugeschmolzenes Glasrohr eingeführt. Dieses war oben durch ein Stück Schlauch mit der Pipette verbunden. Das Glasrohr wurde durch leichtes Aufstossen auf den Boden abgebrochen; und in die Probe aus der wässerigen Schicht konnte so nichts aus der alkoholischen Phase gelangen, wie es bei direktem Einführen einer Pipette leicht geschehen wäre.

Weiterhin war die angegebene Analysenmethode nicht ohne weiteres brauchbar. Calvert und Joyner wandten, da Permanganat schon in der Kälte merklich von Amylalkohol verbraucht wird, die jodometrische H_2O_2-Bestimmung an, wonach mit Thiosulfat das Jod titriert wird, welches aus KJ in schwefelsaurer Lösung nach 15 Minuten Stehen bei 55° von H_2O_2 ausgeschieden wird.

Bei Vorversuchen mit H_2O_2 ohne Beisein von Amylalkohol gab die jodometrische Titration nach 15 Minuten Stehen bei 55° übereinstimmende Ergebnisse mit der Per-

manganatbestimmung. War bei der Jodabscheidung aber der Alkohol zugegen, so fielen die gefundenen Werte um Prozente zu klein aus, und um so kleiner, je länger man die betreffenden Lösungen stehen liess. An Blindversuchen wurde festgestellt, dass Amylalkohol mit der Zeit aus einer Jodjodkalilösung Jod verbraucht. Deshalb wurden zur Beschleunigung der bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufenden Jodabscheidung durch H_2O_2 0·2 g Ammonmolybdat in Lösung zugesetzt. Momentan wurde dadurch das Jod in Freiheit gesetzt, und nach zwei Minuten wurde titriert. In Vorversuchen erhielt ich nunmehr vollkommene Übereinstimmung der jodometrischen Bestimmung in Gegenwart von Amylalkohol und der oxydimetrischen. Von H_2O_2 selbst wird übrigens Amylalkohol auch nach längerer Zeit nicht angegriffen.

Die Analysen wurden folgendermassen ausgeführt: 400 ccm H_2O in einer Literstöpselflasche wurden versetzt mit 30 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 2), dazu wurde die zu untersuchende Probe — 10 ccm — gegeben und geschüttelt, bis sich der Alkohol vollkommen gelöst hatte. Dann kamen hinzu 2 g KJ gelöst in 10 ccm Wasser: langsam beginnende Gelbfärbung; 0·2 g gelöstes Ammonmolybdat: momentane Braunfärbung. Nach zwei Minuten wurde mit $^1/_{20}$ norm. Thiosulfat auf schwachgelb entfärbt, nunmehr 5 ccm Stärkelösung zugesetzt und bis zur völligen Entfärbung titriert.

Zunächst wurde der Verteilungskoeffizient von H_2O_2 zwischen H_2O und Amylalkohol bei 0°, den Calvert und Joyner schon festgestellt haben, nachkontrolliert.

Die ersten Versuche gaben nur schlecht übereinstimmende Werte; die Ursache dessen wurde im ungleichmässigen Auslauf der Pipetten erkannt. Wenn man die wässerige Phase von 0° in die Pipette einsaugt, erwärmt sie sich etwas und wird trübe; die Emulsion läuft gut von den Pipettenwänden ab. Anders die Alkoholprobe: sie adhäriert nicht an der trockenen Pipettenwand, sondern löst sich beim Auslaufen bis auf wenige rückbleibende Tröpfchen vollkommen von dieser ab. Auf diese Weise erhält man natürlich keine gleichen Volumina beider Phasen. Deshalb wurden beide Pipetten nach dem Auslauf ausgespült: beide Proben betrugen dann etwas mehr als 10 ccm, waren aber unter sich gleich.

Nach 15 Minuten Schütteln hatten sich die Gleichgewichte vollkommen eingestellt. Eine 25 Minuten geschüttelte Probe ergab das gleiche Teilungsverhältnis, auch wurden diese von beiden Seiten her, d. h. von zu hohem wie zu geringem H_2O_2-Gehalt des Alkohols gegenüber der wässerigen Lösung ausgehend, übereinstimmend erhalten.

Die Tabelle 8 gibt unter W den $^1/_{20}$ norm. Thiosulfatverbrauch auf eine ausgespülte 10 ccm-Pipette der wässerigen, unter A einen solchen der alkoholischen Schicht, unter $W:A$ den Verteilungskoeffizienten an.

$W:A$ im Mittel ist 6·88, wohingegen Calvert 6·69 und Joyner 6·78 fanden.

Tabelle 8.

Verteilung von H_2O_2 zwischen H_2O und Amylalkohol bei 0°.

W	A	$W:A$
32·05	4·60	6·97
36·50	5·27	6·96
43·83	6·36	6·89
46·50	6·70	6·94
52·85	7·73	6·85
52·95	7·70	6·88
59·15	8·60	6·88
68·00	10·05	6·80
76·25	11·23	6·79

Bei den nun folgenden Versuchen wurde von 0·2 mol., 0·1 mol. und 0·05 mol. Metaborat mit der einfachen und der doppelten molekularen Menge H_2O_2 ausgegangen. Durch die Auflösung von Alkohol in der wässerigen Schicht verändert sich deren Volumen und damit deren Konzentration, so dass nach der Schüttelung ihr KBO_2-Gehalt noch alkalimetrisch titriert werden musste. Um diese Veränderung möglichst gleichmässig zu erhalten, wurden durchgehend 200 ccm Lösung und 40 ccm Alkohol angewandt. Weiter ändert sich der H_2O_2-Gehalt der Lösung, indem der Alkohol einen Bruchteil aufnimmt. Deshalb wurde jeder Versuch mit einem kleinen Unterschuss und mit einem geringen Überschuss an H_2O_2 gegenüber dem gewünschten Verhältnis ausgeführt; dieses konnte dann aus beiden Werten interpoliert werden.

Von der wässerigen Schicht wurden Auslauf und Ausspülung titriert. Das Verhältnis beider Verbrauche ermöglichte dann die Reduktion des H_2O_2-Gehaltes der ausgespülten Alkoholprobe auf ihre wirkliche Konzentration. Diese Umrechnung ist in der folgenden Tabelle 9 nicht mit aufgeführt. Angegeben sind die H_2O_2-Konzentrationen beider Phasen, die KBO_2-Konzentration der wässerigen und die berechneten Konzentrationen an freiem und gebundenem H_2O_2 der Salzlösung, endlich die Interpolationen auf das Molekularverhältnis 1:1 bzw. 1:2.

Die Versuche zeigen, dass in Perboratlösung ($KBO_2:H_2O_2 = 1:1$) bei $c = 0{\cdot}05$ mol. etwa die Hälfte H_2O_2 gebunden ist und dass mit zunehmender Konzentration die Bindung zunimmt: $c = 0{\cdot}10$ mol. 65%, bei $c = 0{\cdot}2$ mol. 79%. Das liesse sich durch Zusammentritt von $1\,H_2O_2$ mit $1\,BO_2'$ erklären. Anders aber bei den Versuchen ($KBO_2:H_2O_2 = 1:2$). Da werden bei $c = 0{\cdot}05$ mol. 40% des gesamten, also 80% des einen schon gebunden, bei $c = 0{\cdot}1$ mol. 51% des gesamten, etwas mehr also

Tabelle 9.

Verteilung von H_2O_2 zwischen Metaboratlösung und Amylalkohol bei 0°.

Ausgangs-gemische	$C^W_{KBO_2}$ mol.	$C^W_{H_2O_2}$ mol.	$C^A_{H_2O_2}$ mol.	$C^W_{H_2O_2\,frei}$ mol.	$C^W_{H_2O_2\,geb.}$ mol.	% geb. H_2O_2 von ges. H_2O_2
0·2 mol. KBO_2	0·1958	0·1842	0·00544	0·0376	0·1466	
+ etwa	0·1960	0·2194	0·00736	0·0507	0·1687	
0·2 mol. H_2O_2	0·1960	0·1960	interpol.!	—	0·1540	79% von $1 H_2O_2$
0·2 mol. KBO_2	0·1960	0·3780	0·02118	0·1460	0·2320	
+ etwa	0·1965	0·4423	0·02700	0·1863	0·2560	
0·4 mol. H_2O_2	0·1965	0·3930	interpol.!	—	0·2378	61% von $2 H_2O_2$, d. h. m. als $1 H_2O_2$
0·1 mol. KBO_2	0·0975	0·0949	0·00476	0·0329	0·0620	
+ etwa	0·0978	0·1097	0·00554	0·0382	0·0715	
0·1 mol. H_2O_2	0·0978	0·0975	interpol.!	—	0·0637	65% von $1 H_2O_2$
0·1 mol. KBO_2	0·0972	0·1865	0·01306	0·0902	0·0963	
+ etwa	0·0975	0·2158	0·01613	0·1114	0·1044	
0·2 mol. H_2O_2	0·0975	0·1950	interpol.!	—	0·0987	51%, d. h. etwa $1 H_2O_2$
0·05 mol. KBO_2	0·0485	0·0464	0·00339	0·0234	0·0230	
+ etwa	0·0492	0·0531	0·00379	0·0262	0·0269	
0·05 mol. H_2O_2	0·0492	0·0490	interpol.!	—	0·0245	50% von $1 H_2O_2$
0·05 mol. KBO_2	0·0490	0·0941	0·00812	0·0560	0·0381	
+ etwa	0·0487	0·1055	0·00919	0·0634	0·0421	
0·1 mol. H_2O_2	0·0487	0·0980	interpol.!	—	0·0395	40% von $2 H_2O$ also wen. a. $1 H_2O_2$

als 1 Mol auf ein BO_2', bei $c = 0{\cdot}2$ mol. 61% vom Gesamt-H_2O_2, also wesentlich mehr als 1 Mol H_2O_2 auf 1 BO_2'-Ion. Damit ist die gelegentlich der Gefrierpunktsversuche ausgesprochene Vermutung erneut bestätigt, dass Ionen vom Verhältnis $H_2O_2:B$ grösser als 1 existieren.

Ein besonderes Interesse gewinnen die Verteilungsversuche beim Vergleich mit den kryoskopischen Messungen (vgl. Fig. 3, 4, 5).

Im Gemisch 0·2 mol. KBO_2 — 0·2 mol. H_2O_2 sind noch 20% des H_2O_2 ungebunden, die osmotische Konzentration ist aber merklich unter die von 0·2 mol. KBO_2 gesunken. Man sieht daraus, dass deren Rückgang ganz wesentlich durch Assoziation der Ionen bedingt sein muss. Das Gleiche gilt vom Punkt 0·2 mol. KBO_2, 0·4 mol. H_2O_2. Hier sind noch 40% vom Gesamt-H_2O_2, also 80% vom zweiten Molekül frei. Die Gefrierpunktserniedrigung entspricht aber einer viel grösseren Verringerung der Molekülzahl, was ebenso von der Polymerisation der Ionen herrührt. Für 0·1 mol. KBO_2 mit 0·1 und 0·2 mol. H_2O_2 lässt sich, wenn auch in geringerem Masse, schon dasselbe feststellen. Erst bei der Verdünnung 0·05 mol. KBO_2 stimmen die osmotischen Befunde

mit den **Verteilungsversuchen einigermassen überein. Hier dürften die** Assoziationen **nur unwesentlich in Erscheinung treten und einfache** Bindungen von H_2O_2 an Metaboration, wenigstens beim Mischungsverhältnis 1 KBO_2 : 1 H_2O_2, vorliegen.

Wenn überhaupt, so müssen darum in Gegend dieser Konzentration 0·05 mol. KBO_2, 0·05 mol. H_2O_2 die Gesetzmässigkeiten eines einfachen Perborations $(BO_2,\ H_2O_2)'$ und einer Perborsäure $(H_3BO_3,\ H_2O_2)$ zu untersuchen sein.

Aus Verteilungsversuchen in diesem Konzentrationsbereich, die in Tabelle 9 enthalten sind und mit einigen weiteren zu Tabelle 10 zusammengestellt wurden, lässt sich zunächst etwas über das Zerfallsgleichgewicht des Perborations aussagen.

Perboration zerfällt im Sinne $(BO_2,\ H_2O_2)' \rightleftarrows BO_2' + H_2O_2$, daraus ergibt sich die Zerfallskonstante des Ions:

$$K_{zi} = \frac{[BO_2'] \cdot [H_2O_2]}{[(BO_2,\ H_2O_2)']}\,. \tag{I}$$

Tabelle 10 gibt für K_{zi} bei 0° einen Durchschnittswert $= \mathbf{2{\cdot}4 \cdot 10^{-2}}$ an.

Tabelle 10.

$c^W_{KBO_2}$ mol.	$c^W_{H_2O_2}$ mol.	$c^A_{H_2O_2}$ mol.	$c^W_{H_2O_2\,frei}$ mol.	$c^W_{H_2O_2\,geb.}$ mol.	$c^W_{BO_2'\,frei}$ mol.	$K_{zi} = \frac{[BO_2'] \cdot [H_2O_2]}{[(BO_2,\ H_2O_2)']}$
			KBO_2, H_2O_2 bei 0°.			
0·0390	0·0408	0·00326	0·0225	0·0183	0·0207	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$
0·0485	0·0464	0·00339	0·0234	0·0230	0·0255	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
0·0492	0·0531	0·00379	0·0262	0·0269	0·0223	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$
0·0652	0·0698	0·00458	0·0316	0·0382	0·0270	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$
			KBO_2, H_2O_2 bei 18°.			
0·0490	0·0520	0·00415	0·0291	0·0229	0·0261	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$

Die freie Perborsäure zerfällt: $(HBO_2,\ H_2O_2) \rightleftarrows HBO_2 + H_2O_2$, hat also die Zerfallskonstante

$$K_{zs} = \frac{[HBO_2] \cdot [H_2O_2]}{[(HBO_2,\ H_2O_2)]}\,. \tag{II}$$

Der Einfachheit halber ist die Borsäure, wie schon in der früheren Arbeit, in ihrer Metaform statt in der Orthoform H_3BO_3 geschrieben

worden. Oben wurde bereits gezeigt, dass die freie Perborsäure nahezu vollständig in ihre Komponenten zerfällt. Die Konstante K_{zs} ist somit sehr gross und mit unseren Hilfsmitteln nicht bestimmbar.

Neben den Zerfallsgleichgewichten bestehen die Dissoziationsgleichgewichte für die freie Borsäure:

$$HBO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + BO_2',$$

daraus

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [BO_2']}{[HBO_2]} = K_B, \tag{III}$$

damit für das Boration das Hydrolysengleichgewicht:

$$BO_2' + H_2O \rightleftarrows OH' + HBO_2,$$

daraus

$$\frac{[OH'] \cdot [HBO_2]}{[BO_2']} = \frac{K_W}{K_B},$$

endlich für die Perborsäure:

$$(HBO_2, H_2O_2) \rightleftarrows H^{\cdot} + (BO_2, H_2O_2)',$$

daraus

$$\frac{[H^{\cdot}][(BO_2, H_2O_2)']}{[(HBO_2, H_2O_2)]} = K_P \tag{IV}$$

und für das Perboration das Hydrolysengleichgewicht:

$$(BO_2, H_2O_2)' + H_2O \rightleftarrows OH' + (HBO_2, H_2O_2),$$

daraus

$$\frac{[OH'] \cdot [(HBO_2, H_2O_2)]}{[(BO_2, H_2O_2)']} = \frac{K_W}{K_P}.$$

Dividiert man nun Gleichung (I) : (II) und Gleichung (III) : (IV):

$$\frac{K_{zi}}{K_{zs}} = \frac{[BO_2'] \cdot [(HBO_2, H_2O_2)]}{[(BO_2, H_2O_2)'] \cdot [HBO_2]},$$

$$\frac{K_B}{K_P} = \frac{[BO_2'] \cdot [(HBO_2, H_2O_2)]}{[HBO_2] \cdot [(BO_2, H_2O_2)']},$$

so kommt man auf die Gleichheit der Verhältnisse $K_{zi} : K_{zs}$ und $K_B : K_P$, d. h. auf die Gesetzmässigkeit: Die Zerfallskonstante des Perborations verhält sich zur Zerfallskonstante der freien Perborsäure wie die Dissoziationskonstante der Borsäure zu der der Perborsäure.

Diese Beziehung erinnert an eine ähnliche, von Auerbach[1]) für bimolekulare selbstkomplexe Säuren aufgestellte, nach der die Zerfallskonstante des komplexen Ions und die Zerfallskonstante der kom-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 353 (1903).

plexen Säure sich verhalten wie die Dissoziationskonstante der einfachen Säure zu der der komplexen.

Da nun, wie oben ersehen, K_{zi} sehr viel grösser ist als K_{zs}, muss die Perborsäure ausserordentlich viel stärker als die Borsäure sein. Umgekehrt lässt sich aus der stärker sauren Eigenschaft der Perborsäure, auf die ja die Versuche von Geigenmüller und Wetlessen, der Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung, haben schliessen lassen, ihr weitgehender Zerfall anschaulich erklären:

Die Perborsäure spaltet relativ mehr $H^{\cdot}$ ab als die Borsäure. Ihr Ion steht im Gleichgewicht mit Metaboration und H_2O_2. Die freien $H^{\cdot}$-Ionen treten mit dem Metaboration zu freier Borsäure zusammen. Dadurch wird erneut $[H^{\cdot}]$ und Perboration aus der Perborsäure nachgeliefert, letztere zerfällt wieder in Metaboration, welches mit $H^{\cdot}$ Borsäure ergibt — und so muss die Perborsäure schliesslich weitgehend nach freier Borsäure und H_2O_2 hin zerfallen.

Da nun freie Perborsäure bei dem grossen Wert von K_{zs} nicht in messbarer Konzentration gegenüber ihren Komponenten existiert, ist es unzweckmässig, mit der wirklichen Dissoziationskonstante K_P derselben zu arbeiten. Man wird vorziehen, mit ihren Zerfallsprodukten zu rechnen und für das Gleichgewicht

$$HBO_2 + H_2O_2 \rightleftarrows (HBO_2, H_2O_2) \rightleftarrows H^{\cdot} + (BO_2, H_2O_2)'$$

eine scheinbare Dissoziationskonstante der Perborsäure einzuführen:

$$K_P' = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [(BO_2, H_2O_2)']}{[HBO_2] \cdot [H_2O_2]},$$

welche gleich ist $\frac{K_P}{K_{zs}}$ und damit auch gleich $\frac{K_B}{K_{zi}}$.

Ähnlich verfährt man ja bei der Kohlensäure und dem Ammoniak, wo man die Dissoziationskonstanten nicht auf die wirklichen Hydrate H_2CO_3 bzw. NH_4OH bezieht, welche in geringer Konzentration vorhanden sind, sondern überhaupt auf gelöstes CO_2 und NH_3, und damit scheinbare Dissoziationskonstanten aufstellt.

Für unseren Fall ergibt sich somit die vereinfachte Beziehung: Die scheinbare oder praktische Disoziationskonstante K_P' der Perborsäure ist gleich dem Quotienten aus der der Borsäure und der Zerfallskonstante des Perborations.

Die Perborsäure ist demnach bezüglich ihrer Affinitätsgrösse bei 0° etwa 50 mal so stark wie die Borsäure.

Die Dissoziationskonstante der Borsäure bei 0° ist in der früheren

Arbeit nicht bestimmt worden. Die Bestimmung wurde mit der Wasserstoffelektrode an 0·01 mol. Boraxlösung nachgeholt:

$Na_2B_4O_7$ mol.	t^0 C.	E_1 in Volt	$p_{H^\cdot}$	$[H^\cdot]$	α'	K_B
0·01	0	0·861	9·68	$2·09 \cdot 10^{-10}$	0·93	$1·95 \cdot 10^{-10}$

Bei 0° sind wahrscheinlich auch in dieser Verdünnung die Komplexionen nicht mehr vollständig aufgespalten, sodass K_B für 0° zu klein gefunden wird, also nur einen unteren Grenzwert darstellen kann.

Da K_B bei 0° $> 2 \cdot 10^{-10}$ und K_{zi} bei 0° etwa $2 \cdot 10^{-2}$, wird K'_P bei 0° grösser sein als 10^{-8}.

Um einen Anhalt für die Grössen K_{zi} und K'_P bei 18° zu haben, wurde ein Verteilungsversuch an etwa 0·05 mol. Perborat bei dieser Temperatur vorgenommen; der Verteilungskoeffizient H_2O_2 zwischen H_2O und Amylalkohol bei 18° wurde dabei unter Benutzung des Calvertschen Wertes für 25° gleich 7·0 gesetzt. Tabelle 10 enthält die Messung: die Ionenzerfallskonstante für 18° beträgt etwa $3 \cdot 10^{-2}$, ist also grösser, aber nicht in der Grössenordnung verschieden von der für 0°. Für K'_P ergibt sich daraus der angenäherte Wert $1·7 \cdot 10^{-8}$ für 18°.

Aus den Werten von K_{zi} bei 0° und K_{zi} bei 18° ist zu ersehen, dass K_{zi} einen positiven Temperaturkoeffizienten hat, dass der Zerfall des Perborations endotherm verläuft, wie ja auch die Dissoziation der Borsäure. Da nun die Dissoziationskonstante der Perborsäure K'_P gleich ist dem Quotienten aus K_B und K_{zi}, wird sie eine geringere, wenn nicht gar entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit besitzen als die Borsäurekonstante K_B.

An Borax—H_2O_2-Lösungen wurden keine eingehenden Verteilungsversuche vorgenommen. Amylalkohol nimmt ja bekanntlich freie Borsäure auf (davon machten Auerbach und P. Müller Gebrauch bei ihren Untersuchungen an Polyboraten). Dadurch werden die Gleichgewichte in Borax—H_2O_2-Lösungen wesentlich beeinflusst; und es hätte sorgfältiger Vorversuche bedurft, um durch Borsäureüberschuss diesen Einfluss auszuschalten. Nur um die aus den kryoskopischen Messungen an Borax—H_2O_2-Lösungen gezogenen Schlüsse von einer anderen Seite her zu beleuchten, wurden an ihnen folgende überschlägliche Versuche (Tabelle 11) vorgenommen, aus denen freilich in

Anbetracht der gleichzeitigen Verteilung von Borsäure zwischen beiden Phasen nur vorsichtig Schlüsse gezogen werden dürfen.

Tabelle 11.

Verteilung von H_2O_2 zwischen Boraxlösung und Amylalkohol bei 0°.

Ausgangsgemische	$C^W_{K_2B_4O_7}$ mol.	$C^W_{H_2O_2}$ mol.	$C^A_{H_2O_2}$ mol.	$C^W_{H_2O_2 \text{frei}}$ mol.	$C^W_{H_2O_2 \text{geb.}}$ mol.	% geb. H_2O_2 von ges. H_2O_2
0·1 mol. $K_2B_4O_7$ 0·2 mol. H_2O_2	0·0997	0·2143	0·0082	0·0566	0·1577	etwa 74%
0·1 mol. $K_2B_4O_7$ 0·4 mol. H_2O_2	0·0995	0·4214	0·0269	0·1858	0·2356	etwa 56% von 0·4 mol. H_2O_2; d. h. mehr als 0·2 mol.

Die durch Ausschüttelung gefundenen Konzentrationen an gebundenem H_2O_2 stimmen immerhin bei den Boraxmischungen, wie der Vergleich mit der Fig. 5 zeigt, viel näher mit den Unterschieden der gefundenen gegenüber den berechneten Gefrierpunktserniedrigungen überein als in den entsprechenden Metaborat—H_2O_2-Lösungen. Dadurch wird die oben ausgesprochene Annahme bekräftigt, dass in Boraxlösungen vorwiegend ein H_2O_2 auf ein Biboration gebunden wird und die Bindung von mehr H_2O_2 und eine weitere Assoziation der Ionen hier nur in geringem Masse stattfindet.

5. Kolorimetrische Messungen zur Affinitätsgrösse der Perborsäure und zum Bikarbonat-Borax-H_2O_2-Gleichgewicht.

Die in der früheren Arbeit (loc. cit.) vorteilhaft verwandte Methode der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationsmessung mittels der Wasserstoffelektrode verbietet sich in H_2O_2-haltigen Lösungen von selbst mit Rücksicht auf die katalytische Wirkung des platinierten Platins.

Gegen das Verfahren, die $[OH']$-Konzentration an der Geschwindigkeit der Esterverseifung zu messen, wurden bei der langen Dauer solcher Prozesse und der Empfindlichkeit der H_2O_2-haltigen Lösungen Bedenken getragen.

Es wurden vielmehr kolorimetrische Messungen angestellt, deren Methodik früher bereits beschrieben wurde. Gegen die kolorimetrischen Bestimmungen lässt sich von vornherein der Einwand erheben, dass Wasserstoffsuperoxyd auf die benutzten organischen Farbstoffe oxydierend und damit bleichend einwirkt, und dass die resultierenden Färbungen gar nicht den vorliegenden $H^{\cdot}$-Konzentrationen entsprechen.

Dieser Einwand ist zum Teil berechtigt, indem manche Indikatoren, z. B. Rosolsäure, ausserordentlich empfindlich gegen H_2O_2 sind. Er wird aber hinfällig, sobald man passende Farbstoffe auswählt und die Messungen hinreichend schnell vornimmt.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass die Indikatoren der Phthaleinreihe nur sehr langsam von H_2O_2 angegriffen werden. Alizaringelb *R* (ein Azofarbstoff) wird schon schneller gebleicht, doch liess er sich bei raschem Arbeiten immer noch benutzen.

So wurden beispielsweise Vergleichsreihen aufgestellt, diese wie eine H_2O_2-haltige Probe mit gleichen Mengen Phenolphthalein versetzt und letztere eingereiht. Nach 15 Minuten hatte sich die Stellung der Probe in der Reihe noch nicht geändert, erst nach 20 bis 25 Minuten wurde die Abblassung merklich. Trotzdem wurde stets so verfahren, dass man erst die Vergleichsskala aufstellte und anfärbte, dann rasch die fragliche Probe mit Indikator versah und einreihte, und dies mit anderen Proben der gleichen Lösung mehrmals rasch wiederholte.

Es wurde somit der Eindruck gewonnen, dass das Ansprechen der Phthaleinfarbstoffe auf die $[H^{\cdot}]$-Konzentration nahezu momentan erfolgt (nicht ganz momentan mit Hinblick auf die Konstitutionsänderung bei der Färbung!), während die chemische Reaktion zwischen Farbstoff und H_2O_2 erst allmählich mit der Zeit eintritt.

Zunächst wurde qualitativ gezeigt, dass Borax- und Metaboratlösungen eine viel tiefere Färbung nach der alkalischen Seite hin ergeben als solche gleicher Konzentration mit H_2O_2-Gehalt. Das heisst: Wasserstoffsuperoxyd verringert die $[OH']$-Konzentration, also den Hydrolysengrad in Lösungen borsaurer Salze.

Es liess sich auch direkt nachweisen, dass die geringere Indikatorfärbung in diesen Fällen nicht von einer Zerstörung des Farbstoffes herrührte. Zersetzte man nämlich durch Einhängen eines platinierten Platinbleches das H_2O_2 in solchen mit Indikator versetzten Gemischen, so nahm in wenigen Minuten die Färbung an Intensität zu und näherte sich immer mehr der Färbung der entsprechenden zugrunde liegenden Boratlösung.

Die folgenden quantitativen Messungen sind natürlich mit den in der früheren Arbeit schon behandelten Unsicherheiten der kolorimetrischen Methode behaftet. Auch liegt ein gewisser Fehler darin, dass die $Na^{\cdot}$-Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen in zweifacher Richtung von der der Testreihen (0·1 norm.) abweichen, der sogenannte Salzfehler.

Als Vergleichsreihen dienten wieder die Borat—HCl-, Borat—$NaOH$-, lykokol—$NaOH$-Gemische nach Soerensen, als Indikatoren α-Naph-olphthalein, Phenolphthalein, Thymolphthalein und Alizaringelb R.

Die Tabelle 12 gibt die $p_{H^\cdot}$-Werte von Boratlösungen und ent-prechenden Borat—H_2O_2-Gemischen an.

Tabelle 12.

c_{NaBO_2} mol.	$p_{H^\cdot}$ el.	c_{NaBO_2} mol.	$c_{H_2O_2}$ mol.	$p_{H^\cdot}$ kol.
0·1	11·07	0·1	0·1	10·35
0·04	10·88	0·04	0·04	10·45

$c_{Na_2B_4O_7}$ mol.	$p_{H^\cdot}$ el.	$c_{Na_2B_4O_7}$ mol.	$c_{H_2O_2}$ mol.	$p_{H^\cdot}$ kol.
0·05	9·26	0·05	0·2	8·55
0·025	9·24	0·025	0·1	8·75
0·01	9·20	0·01	0·04	8·90
		0·01	0·02	9·00

Da, wie oben ersehen, einfache Perborationen vorwiegend nur in grösserer Verdünnung, etwa $c = 0·05$ mol. vorliegen, musste zur Ermittlung der Perborsäuredissoziationskonstanten eine Reihe in diesem Bereich aufgestellt werden: 0·01 mol. Borax — 0·04 mol. Metaboratgemische mit 0·04 mol. H_2O_2. Die Auswertung erfolgte in der gleichen Art wie bei der Bestimmung der Borsäurekonstante (vgl. Tabelle 11 der früheren Arbeit).

Dabei war nur zu berücksichtigen, dass in solchen Gemischen sowohl das Dissoziationsgleichgewicht der Perborsäure wie das der Borsäure besteht; beide sind durch die gleiche $H^\cdot$-Konzentration bezeichnet. In den Mischungen, in denen merkliche Konzentrationen an freier Säure den Ionen gegenüberstehen, gelten für beide Gleichgewichte Formeln vom Typus (4) des III. Teiles der früheren Arbeit.

Nennt man n die Konzentration der freien Borsäure, aus dem Boraxanteil stammend, m die Konzentration an wirklichem Metaborat, welches mit dem Perborat q im Gleichgewicht steht, und α' den Aktivitätskoeffizienten oder Dissoziationsgrad, d. h. den als Ionen wirksamen Anteil vom Perborat und Metaborat, so gelten die Beziehungen:

$$K_B = \frac{[H^\cdot]\cdot m\cdot\alpha'}{n} \quad \text{und} \quad K_p' = \frac{[H^\cdot]\cdot q\cdot\alpha'}{n\cdot[H_2O_2]_{\text{frei}}}.$$

In der ersten Gleichung sind K_B, n, $[H^\cdot]$ bekannt; α' wird mit

Hinblick auf frühere Fälle[1]) rund 0·9 gesetzt; daraus lässt sich m ermitteln.

Gesamt-Metaborat (aus Borax und $NaBO_2$ stammend) — m ergibt nun die Perboratkonzentration q, und die Konzentration an freiem H_2O_2 erhält man als Gesamt-H_2O_2 — gebundenes H_2O_2, also Gesamt-$H_2O_2 - q$.

Nun ist bei der kolorimetrischen Messung $[H^{\cdot}]$ nicht sehr genau bestimmt; der Fehler an $[H^{\cdot}]$ wird einen entgegengesetzten Fehler an m hervorrufen. Der Fehler von m wirkt weiter auf q und $[H_2O_2]$ frei ein, so dass man aus den drei unsicheren Grössen in der zweiten Gleichung keine sehr genauen Werte von K'_p erwarten kann.

Das Gleichgewicht in Perboratlösung, d. h. (0·04 mol. $NaBO_2$, 0·04 mol. H_2O_2) ist nicht ausgewertet worden. Es kämen dazu Formeln vom Typus (2a) siehe oben in Betracht, wo $[H^{\cdot}]$ im Quadrat in Rechnung geht und die weiteren Rechnungen noch viel unsicherer machen würde.

Tabelle 13.

Anteile von 10 an 0·01 Borax	Anteile 0·04 Metaborat	Gesamt-$[H_2O_2]$ mol.	Gesamt-$[NaBO_2]$ mol.	Freies $[HBO_2] = n$ mol.	$p_{H^{\cdot}}$	Freies $[NaBO_2] = m$ mol.	$[NaBO_2, H_2O_2] = q$ mol.	Freies $[H_2O_2]$ mol.	α'	$K'_p = \frac{[H^{\cdot}] \cdot \alpha' \cdot q}{n \cdot [H_2O_2]_{frei}}$
10	—	0·02	0·02	0·02	ca. 9·00	0·0127	0·0073	0·0127	0·9	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$
10	—	0·04	0·02	0·020	8·90	0·0101	0·0099	0·0301	0·9	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$
8	2	0·04	0·024	0·016	9·10	0·0128	0·0112	0·0288	0·9	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$
6	4	0·04	0·028	0·012	9·25	0·0135	0·0145	0·0255	0·9	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$
5	5	0·04	0·030	0·010	9·40	0·0159	0·0141	0·0259	0·9	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$
4	6	0·04	0·032	0·008	9·50	0·0160	0·0160	0·0240	0·9	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$
2	8	0·04	0·036	0·004	9·85	0·0179	0·0181	0·0219	0·9	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$
—	10	0·04	0·040	—	10·45	—	—	—	—	—
0·025		0·1	0·05	0·05	8·75	0·0178	0·0322	0·0678	0·9	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$
									Mittel:	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$

[1]) Die in der früheren Arbeit benutzten Dissoziationsgrade α beruhen auf Leitfähigkeitsmessungen. Es sind dort also im Sinne der neueren Dissoziationstheorie Leitvermögenskoeffizienten benutzt worden, wo mit Aktivitätskoeffizienten zu rechnen gewesen wäre. Abgesehen davon, dass letztere für ternäre Elektrolyte, wie Na_2CO_3, weniger gut begründet sind als für binäre, beträgt die Abweichung beider Koeffizienten in der Verdünnungsstufe, in die die meisten Messungen zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten entfallen, nur einige Prozente. Um diesen Betrag sind die ermittelten Affinitätsgrössen der Kohlensäure und Borsäure also ungenau; dies ist aber ohne Einfluss auf den Vergleich beider Grössen unter sich und mit der Dissoziationskonstante der Perborsäure.

Wie Tabelle 13 zeigt, schwanken die erhaltenen K'_p-Werte zwischen 1·5 und $2{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$. Das Mittel $\mathbf{2{\cdot}1 \cdot 10^{-8}}$ darf aber immerhin als Näherungswert für die Grösse K'_p 18° betrachtet werden. Er steht in Einklang mit dem auf unabhängigem Wege, durch Verteilungsgleichgewichte ermittelten Wert $\mathbf{1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}}$ **für 18°**. So ist auch hiermit der Aziditätszuwachs der Borsäure durch H_2O_2 gezeigt.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen waren nunmehr die eingangs erwähnten Erscheinungen aufzuklären, wonach durch H_2O_2 in Bikarbonat—Borax-Gemischen CO_2 in Freiheit gesetzt wird, und woraus zuerst ein Stärkezuwachs der Borsäure erschlossen wurde.

a) Zunächst wurden dazu Verdünnungen gewählt, in denen die Gesetzmässigkeiten der einfachen Perborsäure gelten: 0·01 mol. Borax, 0·04 mol. H_2O_2 — Verdünnungen, welche von Wetlessen und Geigenmüller nicht auf die CO_2-Abgabe untersucht worden sind.

Folgende Lösungen ergeben kolorimetrisch die $p_{H^\cdot}$:

Tabelle 14.

$Na_2B_4O_7$ mol.	H_2O_2 mol.	$NaHCO_3$ mol.	$p_{H^\cdot}$	Indikator
0·01	—	—	9·20	Phenolphthalein
0·01	—	0·02	9·10	
0·01	0·04	—	8·90	
0·01	0·04	0·02	8·75	α-Naphtholphthalein
—	—	0·02	8·40	
—	0·04	0·02	8·40	

Borax—Bikarbonat—H_2O_2 zeigt ein $p_{H^\cdot}$ zwischen dem von Bikarbonat und dem von Borax—H_2O_2, d. h. in der Mischung wird das Bikarbonat alkalischer, also nach Soda zu, Borax—H_2O_2 saurer, also nach Borsäure—H_2O_2 zu verschoben. Das zeigt sich an Fig. 7, wo die Kurve 0·02 mol. Soda — 0·02 mol. Bikarbonat ausgezogen, die Kurve 0·04 mol. Metaborat—0·01 mol. Borax—0·04 mol. H_2O_2 nach Tabelle 13 gestrichelt eingezeichnet worden ist. Diese lässt sich nach der Borsäureseite hin ein Stück extrapolieren. Analog den in der früheren Arbeit angestellten Betrachtungen entspricht der Schnittpunkt der Soda—Bikarbonat-Kurve mit dem extrapolierten Stück der Metaborat—Borax—H_2O_2-Kurve dem $p_{H^\cdot}$ des Bikarbonat—Borax—H_2O_2-Gemisches in Annäherung an den oben verzeichneten $p_{H^\cdot}$-Wert.

Mit anderen Worten: Ein Bikarbonat—Borax—H_2O_2-Gemisch steht in geringem Masse im Gleichgewicht mit Soda—Borsäure—H_2O_2; dem

Gemisch muss also beim Durchblasen eines indifferenten Gases weniger CO_2 entführt werden, als unter gleichen Umständen der zugrunde liegenden Bikarbonatlösung.

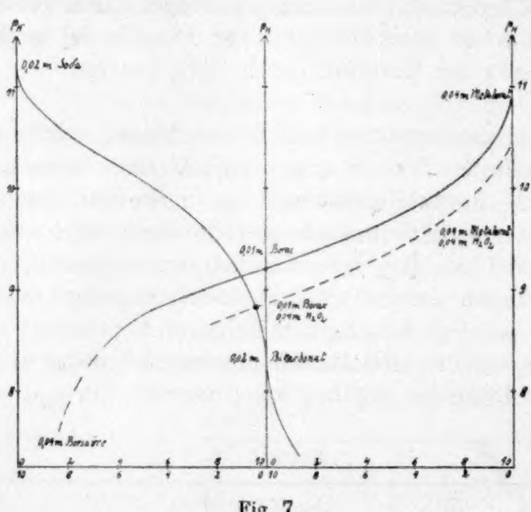


Fig. 7.

Dieser Versuch wurde nach dem Vorgange von Geigenmüller und Wetlessen ausgeführt: Wasserstoff passierte unter lebhaftem, durch Geschwindigkeitsmesser konstant gehaltenem Druck 100 ccm der fraglichen Lösung und darauf abwechselnd zwei Gefässe mit je 100 ccm $^1/_{10}$ norm. Barytwasser, von denen nach einstündigem Durchleiten und Absitzen des Karbonats 2 ccm mit $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4 und Phenolphthalein titriert wurden. Bei der vorliegenden Verdünnung ist die CO_2-Abgabe ausserordentlich gering, die Bestimmung der Differenzen also nicht sehr genau. Immerhin liess sich zeigen, dass der Rückgang des H_2SO_4-Verbrauches von 2 ccm Probe nach 3 Stunden bei 0·02 mol. Bikarbonat 0·55 ccm, beim Gemisch 0·02 mol. Bikarbonat—0·01 mol. Borax—0·04 mol. H_2O_2 dagegen 0·40 ccm betrug, der CO_2-Verlust beim Gemisch also geringer ist als in Bikarbonat allein, wie ja die kolorimetrischen Befunde erwarten liessen.

b) In der von Geigenmüller untersuchten Verdünnungsstufe (er benutzte etwa 0·1 mol. Bikarbonat, 0·05 mol. Borax, 0·2 mol. H_2O_2) gelten, wie oben gezeigt, die einfachen Perborsäurebeziehungen nicht mehr. Er stellte im Gemisch (0·1 mol. Bikarbonat—0·05 mol. Borax—0·2 mol. H_2O_2) eine grössere CO_2-Abgabe fest als in 0·1 mol. Bikarbonat oder in (0·1 mol. Bikarbonat—0·2 mol. H_2O_2).

Damit stehen folgende $p_{H^\cdot}$-Messungen im Einklang (Tabelle 15):

Der geringeren Alkalität des letztverzeichneten Gemisches der Tabelle $p_{H^\cdot} = 8{\cdot}15$ entspricht eine grössere CO_2-Tension als 0·1 mol. $NaHCO_3$ von $p_{H^\cdot} = 8{\cdot}40$.

Tabelle 15.

$Na_2B_4O_7$ mol.	H_2O_2 mol.	$NaHCO_3$ mol.	$p_{H^\cdot}$	Indikator
0·05	—	—	9·25	Phenolphthalein
0·05	—	0·1	9·05	Phenolphthalein
0·05	0·2	—	8·55	Phenolphthalein
—	—	0·1	8·40	α-Naphtholphthalein
—	0·2	0·1	8·30	α-Naphtholphthalein
0·05	0·2	0·1	8·15	α-Naphtholphthalein

Aus der Stärke der einfachen Perborsäure heraus lässt sich die eigenartige Erscheinung nicht erklären, dass zwei Lösungen (0·05 mol. Borax, 0·2 mol. H_2O_2) und (0·1 mol. $NaHCO_3$) von $p_{H^\cdot} = 8·55$ und $p_{H^\cdot} = 8·40$ in gemeinsamen Gemischen ein geringeres $p_{H^\cdot} = 8·15$ ergeben. Dies scheint den früheren Betrachtungen an den Alkalitäten gemischter Lösungen zu widersprechen. Nun bestehen aber in 0·05 mol. Borax—0·2 mol. H_2O_2 komplexe Borat- und Perborationen, die in Berührung mit Bikarbonat in einfache oder assoziierte Perborationen sich teilweise umsetzen können. Solche Umsetzungen können sehr wohl diese eigentümliche Änderung der $p_{H^\cdot}$-Werte verursachen; und die auftretenden komplizierten Perborsäuren dürften noch stärker sein, als die einfache Perborsäure von $K_p' = 2 \cdot 10^{-8}$ und der Kohlensäure in ihrer ersten Dissoziationsstufe $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ genügend nahe stehen, so dass sich die Alkalität von Bikarbonatlösung durch Borax—H_2O_2-Zusatz nachweisbar vermindert.

c) Weiter wurde noch der extreme von Wetlessen studierte Fall kolorimetrisch nachgeprüft, wonach in einem übersättigten Borax—Bikarbonat-Gemisch durch Wasserstoffsuperoxyd CO_2 von Atmosphärendruck freigesetzt wird und Perborat ausfällt.

Eine genaue $p_{H^\cdot}$-Bestimmung hatte in solchen konzentrierten Lösungen keine Bedeutung, da die Salzkonzentration darin übermässig gross ist gegenüber der der Vergleichslösungen, der Salzfehler also ausserordentlich ins Gewicht fallen würde, von anderen abnormen Einflüssen, etwa der hohen H_2O_2-Konzentration, ganz zu schweigen. Es kam nur darauf an, die sechs folgenden Kombinationen in der Reihenfolge ihrer Färbung anzuordnen (Tabelle 16).

Die übersättigten Lösungen mussten heiss zubereitet, rasch abgekühlt und schnell verarbeitet werden, da sie mit der Zeit auszukristallisieren begannen.

Das Gemisch (0·2 mol. Borax — 0·8 mol. H_2O_2) entwickelt schon merklich Sauerstoff; das Gemisch (0·2 mol. Borax — 0·8 mol. H_2O_2—

Tabelle 16.

$Na_2B_4O_7$ mol.	H_2O_2 mol.	$NaHCO_3$ mol.	+ 15 Tropfen Phenolphthalein	+ 15 Tropfen α-Naphtholphthal.	+ 3 Tropfen Lackmus
0·2	—	—	tiefrot	↑ zunehmende Färbung nach blaugrün, dem alkalischen Umschlag	unterschiedslos blau
0·2	—	0·4	deutlich rosa		
—	—	0·4	sehr schwach rosa		
—	0·8	0·4	ganz schwach, aber noch rosa		
0·2	0·8	0·4	ganz farblos, mit gelbem Stich	gelblich, ohne Unterschied	rotstichig blau
0·2	0·8	—			rotstichig blau, etwas saurer als d. vorhergehende Lösung

0·4 mol. $NaHCO_3$) entwickelt sofort nach Zusammenbringen seiner Komponenten lebhaft CO_2 (nachgewiesen durch Barytwassertropfen), nebenher auch O_2. Mit einigen Perboratkristallen geimpft, scheidet sich mit der Zeit reichlich *Na*-Perborat aus.

Aus den Färbungsreihen geht hervor, dass bei solch hohen Konzentrationen von Borax—H_2O_2 die Alkalität von Bikarbonat ganz wesentlich unterschritten wird, so dass das freigesetzte CO_2 Atmosphärendruck erreicht. Um einen ungefähren Anhalt für das Mass der Azidität zu gewinnen, wurden die beiden letzten Gemische der Tabelle 16 mit primär-sekundären Phosphatgemischen verglichen; ihre $p_{H'}$ liegen etwa zwischen 7·0 und 7·5, nahe an 7·0; jedoch sind dies nur ganz rohe und überschlägliche Angaben. In den hohen Konzentrationen müssen somit komplizierte Perborsäuren vorliegen, deren Stärke mindestens von der Grössenordnung der Kohlensäure in ihrer ersten Dissoziationsstufe ist.

Von Geigenmüller ist endlich noch gezeigt worden, dass Borsäure allein aus Bikarbonat wenig CO_2 in Freiheit setzt, entsprechend dem in der früheren Arbeit behandelten Gleichgewicht, Borsäure in Gegenwart von H_2O_2 dagegen daraus beträchtlich mehr CO_2 entweichen lassen kann. Mit anderen Worten: ein H_3BO_3—H_2O_2-Gemisch, welches freie Perborsäure nur in minimaler Konzentration enthält, verhält sich Bikarbonat gegenüber wie eine Säure, die bedeutend stärker ist und der Kohlensäure näher steht als die Borsäure. Die geringen vorhandenen Mengen Perborsäure im Gemisch reagieren mit Bikarbonation zu CO_2 und Perboration und lassen von neuem freie Perborsäure aus ihren Zerfallsprodukten sich nachbilden.

Zu dieser Erscheinung liess sich ein Analogon durch Versuche auffinden, welches ein gleiches Verhalten, nur in viel ausgeprägterem Masse zeigt: Silbercyanwasserstoffsäure ist praktisch vollkommen in Cyanwasserstoffsäure und Cyansilber aufgespalten. Blausäure selbst ist eine so schwache Säure, dass sie aus Bikarbonat überhaupt nicht merkliche Mengen CO_2 entbindet. Anders eine Suspension von $AgCN$ in HCN: Diese gibt mit Bikarbonat eine lebhafte CO_2-Entwicklung, und Cyansilber geht als Natriumsilbercyanid bzw. Silbercyanion in Lösung.

Wie dort ein $H_3BO_3—H_2O_2$-Gemisch als stärkere Säure wirkt als H_3BO_3 allein, so tut dies hier noch viel mehr eine $HCN—AgCN$-Suspension gegenüber HCN. Die oben für Perborsäure hergeleiteten Gesetzmässigkeiten gelten, wie sich zeigen lässt, sinngemäss auch für eine Silbercyanwasserstoffsäure. Für das Gleichgewicht in der genannten Suspension

$$H^{\cdot} + Ag(CN)_2' \rightleftarrows HCN + AgCN$$

muss eine scheinbare Dissoziationskonstante der Silbercyanwasserstoffsäure bestehen, welche gleich ist dem Quotienten aus der Blausäurekonstante und der Zerfallskonstante des komplexen Cyanions. Diese letztere ist aber bei der hohen Komplexität des Silbercyanions sehr klein, so dass die scheinbare Dissoziationskonstante der Silbercyanwasserstoffsäure bedeutend gross ist gegenüber der Dissoziationskonstante von HCN.

Die wahre Dissoziationskonstante der Silbercyanwasserstoffsäure muss gleich sein dem Produkt aus deren scheinbaren Dissoziationskonstante und der Zerfallskonstante der freien Komplexsäure. Bei der Grösse der letzteren ist ersichtlich, wie gross diese wahre Dissoziationskonstante gegenüber der scheinbaren Dissoziationskonstante der Silbercyanwasserstoffsäure und gar erst gegenüber der Dissoziationskonstante der Blausäure ist.

Ergebnisse.

1. Durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen bei 0° wurde festgestellt, dass ein Zusammentreten von H_2O_2 und H_3BO_3 in wässeriger Lösung nicht nachweisbar und messbar ist, dass also die Zerfallskonstante der Perborsäure

$$Kzs = \frac{[H_2O_2]\cdot[H_3BO_3]}{[(H_3BO_3, H_2O_2)]}$$

sehr gross sein muss.

2. Es wurde der Einfluss von wechselndem H_2O_2-Zusatz auf das scheinbare Äquivalentleitvermögen von Metaborat- und Boraxlösungen verschiedener Verdünnungen untersucht. Mit zunehmender Salzkonzentration und steigendem Zusatz wird das Leitvermögen stetig herabgedrückt, was auf Bildung mannigfacher Anlagerungsprodukte mit verringertem Hydrolysengrad und verringerter Ionenbeweglichkeit schliessen lässt.

3. Kryoskopische Messungen an Borax- und Metaboratlösungen mit H_2O_2 liessen erkennen, dass sowohl Metaboration wie das in stärkeren Boraxlösungen vorhandene Komplexion H_2O_2 zu binden vermögen; dass in höheren Metaboratkonzentrationen zugleich unter H_2O_2-Bindung eine Polymerisation der einfachen Ionen statt hat, indem die osmotischen Konzentrationen solcher Gemische kleiner werden als die der zugrunde liegenden Metaboratlösungen.

4. Durch Verteilungsversuche mit Amylalkohol wurde gleichermassen die Bindung von H_2O_2 an Borationen erkannt. Zusammen mit den Gefrierpunktsmessungen zeigten sie, dass in etwa 0·02 bis 0·07 mol. Metaborat—H_2O_2 vorwiegend ein einfaches Ion $(BO_2, H_2O_2)'$ im Gleichgewicht steht mit freiem Metaborat und freiem H_2O_2, während in konzentrierteren Lösungen Polymerisation eintritt und mehr als ein H_2O_2 auf ein B-Atom gebunden werden kann. Diese durch Überlagerung verschiedener Vorgänge komplizierten Verhältnisse konnten noch nicht weiter untersucht werden.

5. Für den Fall der einfachen Säure (H_3BO_3, H_2O_2) und des Ions $(BO_2, H_2O_2)'$ wurde eine Gesetzmässigkeit gefunden: Die Zerfallskonstante der Perborsäure verhält sich zur Zerfallskonstante ihres Ions wie die Dissoziationskonstante der Perborsäure zu der der einfachen Borsäure. Da nun die freie Perborsäure nicht messbar vorhanden und ihre Zerfallskonstante sehr gross ist, wurde für das Gleichgewicht

$$H^{\cdot} + (BO_2, H_2O_2)' \rightleftarrows HBO_2 + H_2O_2$$

eine scheinbare Dissoziationskonstante der Perborsäure aufgestellt:

$$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[(BO_2, H_2O_2)']}{[HBO_2]\cdot[H_2O_2]} = K'_P,$$

welche gleich ist dem Quotienten aus der wahren Dissoziationskonstante der Perborsäure und ihrer Zerfallskonstante und damit gleich dem Verhältnis der Dissoziationskonstante der Borsäure zur Zerfallskonstante des Perborations.

6. Aus Verteilungsmessungen ergab sich die Zerfallskonstante Kzi des Perborations für 0° zu etwa $2{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$, für 18° zu etwa $3{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$,

dadurch die scheinbare Dissoziationskonstante der Perborsäure K'_P für 0° $> 1 \cdot 10^{-8}$, für 18° etwa $1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$.

7. Unabhängig davon ergaben kolorimetrische Messungen an verdünnten Lösungen die scheinbare Dissoziationskonstante der Perborsäure K'_P bei 18° zu rund $2 \cdot 10^{-8}$, gegenüber der Borsäurekonstante $K_B = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$. Weiter ging aus kolorimetrischen Versuchen hervor, dass in stärkeren Lösungen durch Bildung komplizierterer Säuren noch eine grössere Alkalitätsverminderung und Affinitätszunahme stattfindet, wodurch sich die CO_2-Entwicklung in konzentrierteren Borax-Bikarbonatgemischen bei H_2O_2-Zusatz erklärt.

Meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. Fritz Foerster, der mir das behandelte Gebiet zur Bearbeitung übertrug und mich dabei jederzeit bereitwilligst mit seinem Rat und seinen reichen Erfahrungen unterstützte, sei auch an dieser Stelle mein aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Dresden, April 1923.

Piezochemische Studien. XXI.

Die Berechnung von Kompressibilitätskoeffizienten.

Von

A. L. Th. Moesveld.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 23.)

Beim Studium des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit in wässerig-alkoholischen Medien, über welches wir nachstehend berichten, handelte es sich um die Bestimmung der Korrektur, welche infolge der Kompression des Reaktionsvolumens an die direkt experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit anzubringen ist. Infolgedessen war die Kompressibilität verschieden zusammengesetzter Alkohol—Wassergemische zu ermitteln und zwar für verschiedene Druckintervalle. Es wurde deshalb zunächst nach einem Verfahren gesucht, welches uns instand setzt die erforderten Werte auf möglichst einfachem Wege aus den betreffenden Messungen abzuleiten.

Vorausgeschickt sei, dass, falls es sich darum handelt eine bei p Atm. Druck gemessene Reaktionsgeschwindigkeit zu korrigieren für die Konzentrationsänderung, welche die reagierenden Stoffe infolge einer Druckänderung von 0 bis p Atm. erlitten haben (infolge der eintretenden Volumänderung des Reaktionsgemisches), wir den mittleren Kompressibilitätskoeffizienten:

$$\beta_m = -\frac{1}{v_0}\,\frac{v_p - v_0}{p}$$

in Rechnung zu bringen haben.

Es ist dies die Volumänderung pro Volumeinheit, welche eintritt, falls der Druck von 0 auf p Atm. erhöht wird. v_0 ist hier das Volumen

des betreffenden Stoffes (der betreffenden Flüssigkeit oder Lösung) beim Drucke Null (1 Atm.). Neben diesem Koeffizienten haben wir noch zu unterscheiden zwischen dem wahren und dem intermediären Kompressibilitätskoeffizienten.

Der wahre Kompressibilitätskoeffizient (den wir β_w nennen wollen) ist gegeben durch:

$$\beta_w = -\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dp}.$$

Erst nachdem man durch Untersuchungen bei hohen Drucken erkannt hat, dass β_w eine Funktion vom Drucke ist, ist es in vielen Fällen von Bedeutung geworden diese Koeffizienten speziell ins Auge zu fassen.

Schliesslich ist der intermediäre Kompressibilitätskoeffizient zu nennen, welcher die Volumänderung pro Volumeinheit darstellt, welche eintritt, wenn man den Druck von p_1 auf p_2 Atm. bringt.

Also:

$$\beta_i = -\frac{1}{v_0}\frac{v_{p_1} - v_{p_2}}{p_1 - p_2}.$$

Diese verschiedenen Kompressibilitätskoeffizienten sind also der wahren, mittleren und intermediären spezifischen Wärme eines Stoffes an die Seite zu stellen und ihr Zusammenhang entspricht denn auch demjenigen, welcher zwischen den genannten spezifischen Wärmen besteht[1]).

Ist die wahre Kompressibilität als Funktion des Druckes gegeben durch die Gleichung:

$$\beta_w = \beta_0 + \alpha p + \gamma p^2,$$

so ist die mittlere Kompressibilität:

$$\beta_m = \beta_0 + \frac{\alpha}{2} p + \frac{\gamma}{3} p^2.$$

Beim Vergleich der Eigenschaften verschiedener Stoffe spielt die wahre Kompressibilität eine wichtige Rolle. Handelt es sich um die Volumänderung, welche ein Stoff (eine Lösung) erfährt, falls er (sie) von 1 Atm. (0 Atm.) auf den Druck p Atm. gebracht wird, wie es bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter Druck der Fall ist, so wird die Kenntnis des mittleren Kompressibilitätskoeffizienten erfordert.

Es stellte sich nun heraus, dass das von Th. W. Richards und Stull[2]) beschriebene Verfahren, welches hier kurz erörtert werden

[1]) Vgl. z. B. Sackur, Thermochemie und Thermodynamik, S. 14 ff., Berlin 1912.

[2]) Publikation No. 7 and 76 of the Carnegie Institution of Washington.

soll, und welches zunächst intermediäre Kompressibilitätskoeffizienten liefert, sich für unsere Zwecke vorzüglich bewährt, da das weiter unten zu beschreibende Rechnungsverfahren uns instand setzt, die nach diesem Verfahren experimentell ermittelten intermediären Kompressibilitätskoeffizienten auf wahre bzw. mittlere umzurechnen.

Zunächst sei hier kurz der von Richards und Stull benutzte Apparat und zwar mit den kleinen Verbesserungen, welche Ernst Cohen und de Boer daran angebracht haben[1]), kurz beschrieben (Fig. 1). Das Gefäss A des Piezometers (Inhalt etwa 10 ccm) wird mittels des Stopfens D geschlossen. Am unteren Ende ist eine Kapillare H angeschmolzen, welche in dem Trichterrohr E endet. F und G sind Platindrähte, welche in die Röhrchen B und C eingeschmolzen sind. Diese letzteren werden mit Quecksilber gefüllt und isolieren die Platindrähte gegen das Quecksilber, welches das Piezometer in der Kompressionsbombe während des Versuches umgibt. Der Platindraht G endet in der Achse der Kapillare in einer feinen Spitze. Man füllt zunächst das Piezometer mit reinem Quecksilber und zwar so, dass bei der Temperatur, bei welcher die Kompressibilität der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmt werden soll, A ganz mit Quecksilber gefüllt ist und die Kapillare H bis ein geringes oberhalb der Platinspitze.

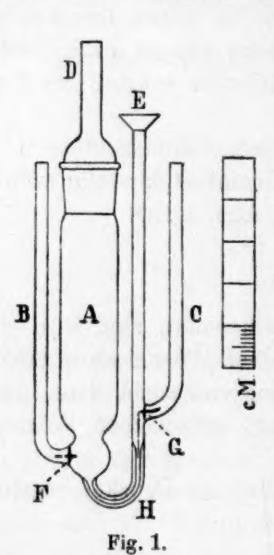


Fig. 1.

Wird der ganze Apparat nunmehr in eine Kompressionsbombe überführt und einem allseitig gleichmässigen Drucke unterworfen, so wird infolge der Volumabnahme des sich in A befindenden Quecksilbers das Metall in der Kapillare zurückgedrängt. Man ermittelt dann den Druck, welcher gerade genügt, um den Kontakt zwischen dem Quecksilber und der Platinspitze zu unterbrechen. Diese Unterbrechung (bzw. die Wiederherstellung des Kontakts bei Druckverminderung) wird festgestellt durch Einschalten von F und G in einen Stromkreis, der ein Galvanometer sowie eine kleine Batterie enthält. Nunmehr wird der Druck abgelassen und das Piezometer aus der Bombe

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913); auch Ernst Cohen und W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, S. 27, Leipzig 1919.

entfernt. In das Trichterrohr gibt man eine genau gewogene Quecksilbermenge, bringt den Apparat wieder in die Bombe und bestimmt aufs neue den Druck, bei welchem der Kontakt unterbrochen wird. Diese Bestimmungen werden wiederholt, bis man das ganze Druckintervall, innerhalb welchem man die Kompressibilität der zu untersuchenden Flüssigkeit kennen will, durchgemessen hat. Derartige Bestimmungen werden nun in genau derselben Art und Weise wiederholt, nachdem man einen Teil des in A vorhandenen Quecksilbers durch die zu untersuchende Flüssigkeit ersetzt hat.

Um nun aus den so gewonnenen Versuchsdaten die Kompressibilität der Flüssigkeit zu berechnen, verfahren Richards und Stull folgenderweise: Man zeichnet auf Millimeterpapier in grossem Massstabe für die Versuche mit Quecksilberfüllung als Ordinaten die zugesetzten Quecksilbermengen ein, als Abszissen die zugehörigen Drucke. Mittels der so entstehenden Kurve lässt sich somit ablesen, wie gross die Menge Quecksilber ist, welche erfordert wird, um von dem Druck P_n auf den Druck P_m zu kommen. Ersetzen wir nun das Quecksilber im Piezometer teilweise durch die zu untersuchende Flüssigkeit (Gewicht W), deren Dichte D sei, und nennen wir die Dichte des Quecksilbers bei der Versuchstemperatur D_{Hg}, ist ferner β_{Hg} der Kompressibilitätskoeffizient des Quecksilbers (den wir als unabhängig vom Druck setzen), β derjenige der Flüssigkeit, und nennen wir w das Gewicht des Quecksilbers, welches bei den Bestimmungen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zugewogen werden muss, um den Kontakt wiederherzustellen, wenn der Druck von P_2 auf P_1 erhöht wird, und ist schliesslich w_1 der entsprechende Wert des zugewogenen Quecksilbers bei den Versuchen mit Quecksilberfüllung, so ist

$$\frac{w}{D}(P_1 - P_2)(\beta - \beta_{Hg})$$

die Differenz zwischen der Volumabnahme der betreffenden Flüssigkeit beim Komprimieren von dem Druck P_2 auf P_1 und der eines gleichen Volumens Quecksilber.

Diese Differenz lässt sich gleichfalls darstellen durch:

$$\frac{w - w_1}{D_{Hg}}(1 - P_1\beta_{Hg}),$$

denn dieser Ausdruck stellt das Volumen dar der Differenz zwischen den zugewogenen Quecksilbermengen auf den Druck P_1 umgerechnet.

Wir können also schreiben:

$$\beta = \frac{(w - w_1)(1 - P_1\beta_{Hg})D}{D_{Hg}W(P_1 - P_2)} + \beta_{Hg}. \qquad \text{(A)}$$

In dieser Weise findet man also den Wert der Kompressibilität der Lösung im Intervall P_1 bis P_2.

Handelt es sich darum, die Kompressibilität in einem bestimmten Druckintervall zu ermitteln, so könnte man auch in den Versuchen, bei welchen das Piezometer mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, graphisch die zugewogenen Quecksilbermengen und die dazu gehörigen Drucke darstellen. Es wäre dann daraus abzulesen, welcher Quecksilberzusatz zu den gewünschten Intervallen gehört.

Dieses graphische Verfahren gestaltet sich noch komplizierter, wenn man, wie es meist der Fall ist, die sogenannte mittlere Kompressibilität zu kennen wünscht, d. h. die Kompressibilität im Intervall 0 bis P Atm. Es sind dann die beiden Kurven zunächst zu extrapolieren auf den Wert $P = 0$; sodann hat man die zuzusetzenden Quecksilbermengen daraus abzulesen und daraus für jedes Intervall 0 bis P den Wert von β_n für sich zu berechnen. Angesichts dieser Schwierigkeiten haben wir ein anderes Verfahren benutzt, welches uns direkt einen Ausdruck liefert, welcher die mittlere Kompressibilität als Funktion des Druckes darstellt. Wir wollen dies an einem bestimmten Fall demonstrieren. Es handelte sich um die Bestimmung des mittleren Kompressibilitätskoeffizienten des absoluten Äthylalkohols bei 25° C. als Funktion des Druckes.

Gewicht des leeren Piezometers 32·2377 g; mit Quecksilber gefüllt 208·0083 g. Bei 25.0° war der Druck, erfordert zur Wiederherstellung (bzw. Unterbrechung) des Kontakts, 258 Atm. Die Druckwerte mit den zugehörigen zugewogenen Quecksilbermengen waren folgende:

Kontakt tritt ein bei Atm.	Gewicht des zugewogenen *Hg* in Gramm
258	
471	0·0595
688	0·0588
910	0·0589
1120	0·0564
1331	0·0554
1538	0·0532

Zwecks Vereinfachung der Berechnung berechneten wir aus diesen Zahlen die Quecksilbermengen, welche zuzusetzen sind zum Erreichen einer Anzahl von Drucken, welche in gleicher Entfernung voneinander liegen und die sich so eng wie möglich an die gefundenen Druckwerte anschliessen.

In dieser Weise findet man:

Kontakt tritt ein bei Atm.	Gewicht des zugesetzten *Hg* in Gramm
258	
	0·0601
473	
	0·0582
688	
	0·0571
903	
	0·0577
1118	
	0·0564
1333	
	0·0553
1548	

Wir wollen nun vorläufig als Anfangswert des Druckes den in der Mitte liegenden Druck nehmen (903 Atm.) und als Druckeinheit das oben gewählte Intervall von 215 Atm. Es lassen sich nunmehr sechs Gleichungen von der Form

$$w_p - w_{903} = ap + bp^2$$

aufstellen, welche die zugesetzte Quecksilbermenge, gerechnet von dem Nullpunkt bis zum betreffenden Druck, als Druckfunktion darstellen.

Diese Gleichungen sind folgende:

$$-0{\cdot}1754 = -3a + 9b; \qquad 0{\cdot}0577 = a + b;$$
$$-0{\cdot}1153 = -2a + 4b; \qquad 0{\cdot}1141 = 2a + 4b;$$
$$-0{\cdot}0571 = -a + b; \qquad 0{\cdot}1694 = 3a + 9b.$$

Lösen wir diese Gleichungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate auf, so finden wir:

$$w_p - w_{903} = 57{\cdot}43\,p - 0{\cdot}297\,p^2. \tag{1}$$

Die mittels dieser Gleichung berechneten Werte der zugesetzten Quecksilbermengen sind:

Berechnet in Gramm	Gefunden in Gramm
0·0589	0·0601
0·0583	0·0582
0·0577	0·0571
0·0571	0·0577
0·0565	0·0564
0·0559	0·0553

Setzen wir nunmehr in Gleichung (1) für p den Wert $p - \frac{903}{215}$ ein, womit wir den Nullpunkt des Druckes wieder auf 0 Atm. bringen, und wählen wir als Druckeinheit statt 215 Atm. wieder 1 Atm., so finden wir:

$$w_p = w_0 + 0{\cdot}0002787\,p - 0{\cdot}006423 \cdot 10^{-6} p^2. \tag{2}$$

Diese Gleichung besagt somit, wieviel Gramm Quecksilber zuzusetzen sind, um den Kontakt wieder herzustellen, falls das ganz mit Quecksilber gefüllte Piezometer von 0 auf p Atm. komprimiert wird.

Bei den Versuchen, in welchen dasselbe Piezometer teilweise mit absolutem Äthylalkohol (6·9667 g) gefüllt war, wurde in derselben Weise gefunden:

Kontakt tritt ein bei Atm.	Gewicht des zugesetzten *Hg* in Gramm
234	
446	2·0059
665	1·6792
869	1·4819
1075	1·2686
1295	1·2040
1505	1·0536

Auch jetzt berechnen wir mittels Interpolation den Wert der Quecksilberzusätze für Drucke, die mit gleichen Differenzen ansteigen:

Kontakt tritt ein bei Atm.	Gewicht des zugesetzten *Hg* in Gramm
234	
446	2·0059
658	1·7016
870	1·4660
1082	1·3028
1294	1·1581
1506	1·0635

Wählen wir als Nullpunkt des Druckes 870 Atm. und als Druckeinheit 212 Atm., so finden wir (man kommt jetzt nicht mit einer quadratischen Gleichung aus):

$$-1{\cdot}4660 = -a + b - c; \qquad 1{\cdot}3028 = a + b + c;$$

$$-3{\cdot}1676 = -2a + 4b - 8c; \qquad 2{\cdot}4609 = 2a + 4b + 8c;$$

$$-5{\cdot}1735 = -3a + 9b - 27c; \qquad 3{\cdot}5244 = 3a + 9b + 27c.$$

Löst man dieselben auf, so ergibt sich:

$$w_p - w_{870} = 1{\cdot}3741\,p - 0{\cdot}090978\,p^2 + 0{\cdot}0083917\,p^3. \qquad (3$$

Für die zuzusetzenden Quecksilbermengen findet man mittels dieser Gleichung:

Berechnet in Gramm	Gefunden in Gramm
1·9884	2·0059
1·7057	1·7016
1·4735	1·4660
1·2915	1·3028
1·1599	1·1581
1·0786	1·0635

Setzen wir in Gleichung (3) für p den Wert $p' - \frac{870}{212}$ ein, und gehen damit auf 0 Atm. als Nullpunkt des Druckes zurück, während wir 1 Atm. als neue Druckeinheit einführen, so finden wir:

$$w_p = w_0 + 0{\cdot}012004\,p - 4{\cdot}3228 \cdot 10^{-6} p^2 + 8{\cdot}807 \cdot 10^{-10} p^3 \qquad (4)$$

Setzen wir nunmehr in die Gleichung (A) von Richards für w und w_1 die gefundenen Werte [Gleichung (2) und (4)] ein, welche dann also Funktionen des Druckes p sind, wobei wir dann $P_2 = 0$ und $P_1 = p$ setzen, so nimmt Gleichung (A) folgende Form an:

$$\beta_m = \frac{D}{D_{Hg} W} \left\{ \frac{(0{\cdot}012004\,p - 4{\cdot}3228 \cdot 10^{-6} p^2 + 8{\cdot}807 \cdot 10^{-10} p^3)}{p} - \frac{(0{\cdot}000279\,p - 0{\cdot}0064 \cdot 10^{-6} p^2)\} \{1 - 3{\cdot}9 \cdot 10^{-6} p\}}{p} \right. + \beta_{Hg}.$$

Hierin ist $D = 0{\cdot}78508$; $D_{Hg} = 13{\cdot}534$ und $W = 6{\cdot}9667$.

Man findet schliesslich:

$$\beta_m = 101{\cdot}5 - 36{\cdot}3 \cdot 10^{-9} p + 7{\cdot}47 \cdot 10^{-12} p^2. \qquad (5)$$

Die mittels dieser Gleichung berechneten Kompressibilitäten sind somit mittlere Kompressibilitäten, gültig im Intervall 0 bis p Atm.

Gilt es die „wahren“ Kompressibilitäten (β_w) zu bestimmen, gültig für den Druck p Atm., so lassen sich diese aus der Gleichung (5) ableiten:

$$\beta_w = 101{\cdot}5 - 2 \cdot 36{\cdot}3 \cdot 10^{-9} p + 3 \cdot 7{\cdot}47 \cdot 10^{-12} p^2.$$

Also:

$$\beta_w = 101{\cdot}5 - 72{\cdot}6 \cdot 10^{-9} p + 22{\cdot}41 \cdot 10^{-12} p^2.$$

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren beschrieben, welches uns instand setzt, ohne weiteres aus den Beobachtungen die Gleichung abzuleiten, welche die mittlere bzw. wahre Kompressibilität als Funktion des Druckes darstellt.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
April 1923.

Piezochemische Studien. XXII.

Die Kompressibilität von Alkohol-Wassergemischen.

Von

A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 9. 5. 23.)

Einleitung.

Bei der Ausführung der in nachstehender Abhandlung beschriebenen Untersuchungen über den Druckeinfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit in alkoholisch-wässerigen Medien stellte es sich als notwendig heraus, die Kompressibilität dieser Medien zu ermitteln. Die in der Literatur vorhandenen Daten[1]) liessen sich nicht benutzen, da sie sich entweder auf die Kompressibilität bei 1 Atm. Druck bezogen, oder auch ein zu geringes Druckintervall umfassten, während in dem Intervall 1—1500 Atm. (dem Intervall, auf welches sich die betreffenden Geschwindigkeitsmessungen beziehen) die Kompressibilität in ausgesprochener Weise vom Druck abhängt.

Es war in unserem Falle die mittlere Kompressibilität der betreffenden Medien zu bestimmen. Für die Art und Weise, in der sich dieselbe aus den Messungen ableiten lässt, verweisen wir nach unserer vorangehenden Abhandlung (S. 442).

Das benutzte Versuchsverfahren.

Die Versuchstechnik wurde bereits früher beschrieben[2]). Nur eine Änderung ergab sich als notwendig: auf halber Höhe des Trichterrohres E (Fig. 1 der vorangehenden Abhandlung) brachten wir einen

[1]) Vgl. Ernst Cohen und W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, S. 86 ff., Leipzig 1919.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 41 (1913).

kleinen Bausch aus Baumwolle. Dieser hält die geringen Verunreinigungen im Öl der Kompressionsbombe zurück, welche häufig zu einem Verschmieren des Quecksilbers im Trichterrohr führten und demzufolge eine scharfe Einstellung des Kontaktes mit der Platinspitze *G* in der Kapillare illusorisch machten. Die kleinen Öltröpfchen, welche diese Verunreinigungen umhüllten und welche wir nach jedem Versuch auf der Baumwolle zurück fanden, liessen sich in dieser Weise bequem entfernen.

Das verwendete Piezometer war, im Zusammenhang mit der Verwendung einer etwas weniger tiefen Kompressionsbombe, kürzer als das früher benutzte; andererseits war es von grösserem Durchschnitt, so dass der Inhalt von *A* etwa 12 ccm betrug. Da die alkoholreichen Gemische eine grosse Kompressibilität aufweisen, war auch das Trichterrohr von grösserem Diameter.

Die benutzten Materialien.

Das verwendete Quecksilber war nach vorheriger Reinigung mit Salpetersäure zweimal im Vakuum destilliert worden, wobei wir den von Hulett[1]) beschriebenen Apparat benutzten. Für seine Kompressibilität brachten wir den Wert $3{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ in Rechnung[2]).

Die Alkoholwassergemische stellten wir dar aus zweifach destilliertem Wasser und reinem Äthylalkohol von etwa 96%. Letzteren erhielten wir durch wiederholtes Destillieren eines Handelspräparates über festes Natron. Die verschiedenen Alkoholwassergemische stellten wir uns dar durch Wägung. Sodann erfolgte die Kontrolle der Konzentration mittels Bestimmung des spez. Gewichtes bei 25·00° und Vergleich der erhaltenen Werte mit denen von Osborne und Mc Kelvy[3]).

Absoluter Alkohol wurde erhalten durch wiederholtes Destillieren des gereinigten 96%igen über Kalk. Wir fanden für das spez. Gewicht bei 25·00° die Werte 0·78508 bzw. 0·78511, während Osborne und Mc Kelvy dafür den Wert 0·78506 geben.

Die Messungen.

Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt und zwar mittels zweier Piezometer. Nur für reines Wasser begnügten wir uns mit

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).
2) Bridgman, Proc. Amer. Acad. **47**, 347 (1911).
3) Bulletin Bureau of Standards, Washington 1911.

einer Einzelbestimmung, da diese nur als Kontrolle galt und die betreffende Kompressibilität genügend genau bekannt ist. Ferner wurde der absolute Alkohol zweimal in demselben Piezometer untersucht.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die beiden Piezometer anfangs verschiedene Werte lieferten, deren Abweichungen ausserhalb der Versuchsfehler lagen. Es stellte sich heraus, dass dies der Nachwirkung des Glases des einen Instrumentes zuzuschreiben war, welches kurz nach seiner Anfertigung benutzt wurde. Wir haben dann bestimmte Messungen (die am 31%igen Alkohol) mit diesem Instrument solange wiederholt, bis sie untereinander und mit solchen, welche mit dem zweiten Piezometer ausgeführt wurden, übereinstimmten. Diese Erfahrungen weisen darauf hin, dass es erwünscht ist, derartige Bestimmungen stets mit zwei Apparaten auszuführen, da man sich anderenfalls, besonders dann, wenn Doppelbestimmungen mit nur einem Instrument schnell hintereinander ausgeführt werden, dem Auftreten von systematischen Fehlern aussetzt, denen in der beschriebenen Weise leicht auf die Spur zu kommen ist.

Unsere Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Kompressibilitätsbestimmungen mittels der Piezometer *K* und *L*.

In Tabelle 2 sind die mittleren Kompressibilitäten von Alkohol-Wassergemischen verschiedener Konzentration zusammengestellt. Um diese Werte berechnen zu können, wurden mittels der mittleren Kompressibilitäten, welche in Tabelle 1 verzeichnet sind, Kurven berechnet, welche bei 0, 0—500, 0—1000, 0—1500 Atm. Druck diese Kompressibilität als Funktion der Alkoholkonzentration darstellen.

Zu diesem Zwecke haben wir die Mittelwerte der experimentell bestimmten Kompressibilität (mittlere Kompressibilitäten) zunächst auf abgerundete Konzentrationen umgerechnet. Sodann wurde für jedes Druckintervall nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Kurve berechnet.

Es liegt auf der Hand, dass der Anschluss bei den für 0 Atm. Druck geltenden Werten weniger befriedigend ist als in den anderen Fällen.

Es sind ja diese Kompressibilitäten extrapolierte Werte, da die Bestimmungen selbst zwischen etwa 200 und 1500 Atm. ausgeführt werden.

Tabelle 2 enthält die gefundenen und berechneten Werte der mittleren Kompressibilität bei 0, 0—500, 0—1000 bzw. 0—1500 Atm.

Tabelle 1.
Mittlere Kompressibilität von Alkohol-Wassergemischen.
Temperatur 25·00°.

Piezometer	Gewichtsproz. Alkohol	Mittlere Kompressibilität als Funktion des Druckes	Mittl. Kompr. $\times 10^6$ bei 0 Atm.	0—500 Atm.	0—1000 Atm.	0—1500 Atm.
K	0 (Wasser)	$44.5 \cdot 10^{-6} - 4.92 \cdot 10^{-9} p$	44·5	42·0	39·6	37·1
L	9·98	$41.9 \cdot 10^{-6} - 4.527 \cdot 10^{-9} p$	41·9	39·6	37·4	35·1
L	9·98	$41.0 \cdot 10^{-6} - 3.910 \cdot 10^{-9} p$	41·0	39·1	37·1	35·1
K	19·86	$39.5 \cdot 10^{-6} - 3.822 \cdot 10^{-9} p$	39·5	37·6	35·7	33·8
L	19·86	$40.0 \cdot 10^{-6} - 4.011 \cdot 10^{-9} p$	40·0	38·0	36·0	34·0
K	31·05	$41.5 \cdot 10^{-6} - 4.49 \cdot 10^{-9} p$	41·5	39·3	37·1	34·8
K	31·05	$41.6 \cdot 10^{-6} - 4.55 \cdot 10^{-9} p$	41·6	39·3	37·1	34·8
K	31·05	$42.6 \cdot 10^{-6} - 5.10 \cdot 10^{-9} p$	42·6	40·0	37·5	35·0
L	31·05	$42.4 \cdot 10^{-6} - 5.145 \cdot 10^{-9} p$	42·4	39·8	37·3	34·7
L	31·05	$42.6 \cdot 10^{-6} - 5.132 \cdot 10^{-9} p$	42·6	40·0	37·5	34·9
K	42·50	$47.2 \cdot 10^{-6} - 6.310 \cdot 10^{-9} p$	47·4	44·0	40·9	37·7
K	42·50	$47.9 \cdot 10^{-6} - 6.614 \cdot 10^{-9} p$	47·9	44·6	41·3	38·0
L	42·50	$47.0 \cdot 10^{-6} - 6.211 \cdot 10^{-9} p$	47·0	43·9	40·8	37·7
K	56·30	$59.8 \cdot 10^{-6} - 15.45 \cdot 10^{-9} p + 2.873 \cdot 10^{-12} p^2$	59·8	52·8	47·3	43·1
L	56·30	$58.3 \cdot 10^{-6} - 13.29 \cdot 10^{-9} p + 2.038 \cdot 10^{-12} p^2$	58·3	52·2	47·1	43·0
K	70·16	$71.0 \cdot 10^{-6} - 20.94 \cdot 10^{-9} p + 4.421 \cdot 10^{-12} p^2$	71·6	61·4	53·9	48·7
L	70·16	$72.2 \cdot 10^{-6} - 24.20 \cdot 10^{-9} p + 6.270 \cdot 10^{-12} p^2$	72·2	61·7	54·3	50·0
K	84·94	$83.4 \cdot 10^{-6} - 26.91 \cdot 10^{-9} p + 5.37 \cdot 10^{-12} p^2$	83·4	71·2	61·9	55·1
L	84·94	$80.5 \cdot 10^{-6} - 23.23 \cdot 10^{-9} p + 3.84 \cdot 10^{-12} p^2$	80·5	70·8	61·1	54·4
K	100·0	$99.8 \cdot 10^{-6} - 34.13 \cdot 10^{-9} p + 6.59 \cdot 10^{-12} p^2$	99·8	84·4	72·3	63·4
K	100·0	$101.5 \cdot 10^{-6} - 36.33 \cdot 10^{-9} p + 7.47 \cdot 10^{-12} p^2$	101·5	85·2	72·7	63·8

Tabelle 2.
Mittlere Kompressibilität $\times 10^6$ bei 0, 0—500, 0—1000, 0—1500 Atm. verschiedener Alkohol-Wassergemische. Temperatur 25·00° C.

Konzentr. in Gew. % (Summe=100)	0 Atm.			0—500 Atm.			0—1000 Atm.			0—1500 Atm.		
	gef. %	ber. %	ber.-gef. %	gef. %	ber. %	ber.-gef. %	gef. %	ber. %	ber.-gef. %	gef. %	ber. %	ber.-gef. %
0	44·5	44·5	0	42·3	42·2	0	39·5	39·4	0	37·1	37·1	0
10	41·3	40·8	— 1·5	39·3	39·0	— 0·7	37·2	37·0	— 0·8	35·2	34·8	— 1
20	39·7	40·1	+ 1·0	37·8	38·3	+ 1·3	35·9	36·4	+ 1·5	33·9	34·2	+ 0·8
30	41·8	42·2	+ 1·0	39·5	39·8	+ 0·7	37·1	37·4	+ 0·8	34·7	35·0	+ 0·9
40	45·8	46·6	+ 1·7	43·0	43·1	0	40·0	40·0	0	37·0	37·1	0
55	57·9	56·7	— 2·0	51·7	50·9	— 1·6	46·6	45·9	— 1·5	42·5	41·7	— 2·0
70	71·5	69·8	— 2·4	61·6	61·0	— 1·0	54·1	53·7	— 0·8	49·3	48·6	— 1·4
85	82·0	84·6	+ 3·2	71·0	72·5	+ 2·1	61·5	62·7	+ 2·0	54·8	55·9	+ 2·0
100	100·6	99·7	— 0·9	84·8	84·2	— 0·7	72·5	72·1	— 0·6	63·6	63·2	— 0·6

Die Gleichungen, welche zur Berechnung der mittleren Kompressibilitäten benutzt wurden, sind folgende:

$$10^6 \beta_c^0 = 44{\cdot}5 - 0{\cdot}5443\,c + 0{\cdot}01754\,c^2 - 0{\cdot}06585 \cdot 10^{-3}\,c^3;$$

$$10^6 \beta_c^{0-500} = 42{\cdot}2 - 0{\cdot}4514\,c + 0{\cdot}01395\,c^2 - 0{\cdot}05234 \cdot 10^{-3}\,c^3;$$

$$10^6 \beta_c^{0-1000} = 39{\cdot}4 - 0{\cdot}3457\,c + 0{\cdot}01049\,c^2 - 0{\cdot}03773 \cdot 10^{-3}\,c^3;$$

$$10^6 \beta_c^{0-1500} = 37{\cdot}1 - 0{\cdot}3253\,c + 0{\cdot}00962\,c^2 - 0{\cdot}03762 \cdot 10^{-3}\,c^3.$$

Die Alkoholkonzentrationen sind hier in Gewichtsprozent (Summe = 100) ausgedrückt. Handelt es sich darum, die wahren Kompressibilitäten zu berechnen, so lassen sich die Gleichungen aus Tabelle 1 dafür verwenden. Man hat dann den Koeffizienten von p mit 2 zu multiplizieren[1]), denjenigen von p^2 mit 3.

Zusammenfassung.

Es wurden für verschiedene Gemische von Äthylalkohol und Wasser die mittleren Kompressibilitäten bei 25·00° C. bestimmt zwischen 0 und 1500 Atm. Druck. Es wurden die Gleichungen abgeleitet, welche die mittlere Kompressibilität dieser Gemische als Funktion des Druckes darstellen, sowie auch die Gleichungen, welche in verschiedenen Druckintervallen die mittlere Kompressibilität als Funktion der Konzentration beschreiben.

[1]) Vgl. die vorangehende Abhandlung, speziell S. 443 und 449.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
April 1923.

Piezochemische Studien. XXIII.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen. V. In Flüssigkeitsgemischen.

Von

A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 9. 5. 23.)

Einleitung.

In unserer vorigen Mitteilung[1] (Piezochemische Studien. XVII., Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen. IV.) über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit wiesen wir darauf hin, dass die bisher auf diesem Gebiete studierten Fälle so gering in Anzahl sind, dass es nicht möglich ist, mehr allgemeine Folgerungen aus dem Tatsachenmaterial zu ziehen. Völlig unbekannt ist bisher der Druckeinfluss auf Reaktionen, welche sich in nicht-wässerigen Medien abspielen.

Bei Atmosphärendruck wurde der Einfluss des Mediums mehrmals untersucht[2], wobei sich ergab, dass derselbe sehr beträchtlich sein kann. Auch wurde gefunden, dass in Gemischen verschiedener Medien die Reaktionsgeschwindigkeit nicht eine einfache Funktion der Zusammensetzung des betreffenden Mediums ist.

In der hier zu beschreibenden Untersuchung galt es folgende Fragen zu beantworten:

1. Welche Rolle spielt der Druck bei Reaktionen, welche in nicht-wässerigen Medien vor sich gehen?

2. In welcher Weise ändert sich ein vorhandener Druckeinfluss infolge einer Änderung des Reaktionsmediums?

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 486 (1922).

[2] Vgl. die Literaturübersicht Journ. Chem. Soc. **119**, 970 (1921).

Wahl der Reaktion und des Versuchsverfahrens.

Wir wählten auch jetzt eine Reaktion, die uns instand setzt, ihren Verlauf unter Druck kontinuierlich zu verfolgen. Dies lässt sich erzielen, falls sich das elektrische Leitvermögen des Reaktionsgemisches mit dem Fortschreiten des betreffenden Vorganges ändert und man aus den gemessenen Werten des Leitvermögens die diesem entsprechende Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe ableiten kann. Da das Leitvermögen gelöster Stoffe in anderen Medien als Wasser, welche selbst nicht leitend sind, meist ein sehr geringes ist und bei geringem Wasserzusatz stark zunimmt, haben wir als Medium Gemische von Äthylalkohol und Wasser benutzt.

Aus mehreren Gründen haben wir als chemischen Vorgang die Esterverseifung gewählt. Erstens lassen sich die erforderlichen Konzentrationen während des Reaktionsverlaufes genau bestimmen durch Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen [1]), zweitens aber ist dieser Vorgang bereits früher unter Druck studiert worden, so dass ein Vergleich mit einer verwandten Reaktion möglich wird. Ausserdem aber, und dies ist für eine spätere theoretische Deutung der Vorgänge wichtig, wurde für derartige Reaktionen bereits früher der Einfluss der Konstitution der Ester sowie der des Mediums und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1 Atm. Druck ausführlich studiert.

Was nun die Wahl des untersuchten Esters betrifft, auch dabei war mehreren Faktoren Rechnung zu tragen. Bedingung war, dass der betreffende Ester löslich ist in Konzentrationen, die sich zur Messung am besten eigneten (etwa 0·02 norm.) in einem Medium, das nicht zu alkoholreich war. Bei zu hoher Alkoholkonzentration ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr geringe. Auch der Widerstand der Lösungen wird dann sehr gross, was zu Schwierigkeiten Anlass gibt.

Umgekehrt aber stellte sich bei Vorversuchen heraus, dass diejenigen Ester, welche in schwach alkoholischem Milieu eine 0·02 norm. Lösung zu liefern imstande sind, häufig sehr schnell verseifen. Einen für unsere Zwecke sehr geeigneten Stoff verdanken wir Herrn Dr. C. F. van Duin hierselbst, welcher uns sowohl *o*-Methoxyzimmtsäureäthylester wie auch die freie Säure überliess. Dieser Ester liefert bei 25° in 30%igem Alkohol bequem eine 0·02 norm. Lösung. Unsere genauen quantitativen Messungen sind deshalb mit diesem Ester in 0·01 norm. Lösung (nach dem Verdünnen mit *NaOH*-Lösung) ausge-

[1]) Vgl. weiter unten S. 458.

führt und zwar in Lösungen, welche 31 und 42·5 Gewichtsprozent Äthylalkohol enthielten. Ausserdem wurden orientierende Messungen angestellt in anderen Gemischen und mit anderen Estern. Wir kommen darauf später zurück.

Die verwendeten Apparate.

Diese wurden früher bereits ausführlich beschrieben[1]).

Die Lösungen.

Der *o*-methoxyzimmtsaure Ester war aus Alkohol umkristallisiert (Schmelzpunkt 34° korr.) und kam ohne weiteres zur Verwendung. Zur Analyse der *o*-Methoxyzimmtsäure stellten wir uns eine Lösung dar, welche 0·0400 norm. war. Von dieser Lösung verbrauchten 25 ccm, 25·01 ccm 0·0400 norm. kohlensäurefreie Natronlauge. Den verwendeten Alkohol destillierten wir zweimal von festem Natron. Sodann fraktionierten wir die Flüssigkeit unter Verwendung eines längeren Aufsatzes. Das spezifische Gewicht des gereinigten Alkohols war 0·80120 (94·5 Gewichtsprozent). Durch Verdünnen mit der berechneten Menge zweimal destillierten Wassers stellten wir uns 66·27 gewichtsprozentigen Alkohol dar, dessen Konzentration durch Bestimmung des spez. Gewichts kontrolliert wurde.

Das benutzte Wasser war erhalten durch Destillation (von destilliertem Wasser) mittels eines Silberkühlers. Nur die mittlere Fraktion kam zur Verwendung, nachdem dieselbe in Bechergläsern aus Pyrexglas während mehrerer Tage unter grösseren Glasglocken gestanden hatte, in welchen sich Stangen *NaOH* befanden. Es stellte sich hierbei heraus, dass dieses Verfahren nur sehr langsam zum Ziele führt, falls das Wasser grössere Stangen Kohlendioxyd enthält, wie dies der Fall ist mit der ersten Fraktion. Dagegen enthielten die mittleren Fraktionen gleich nach dem Destillieren nur geringe Spuren dieses Gases. Es ist der Aufenthalt in den Glasglocken denn auch mehr als eine zweckmässige Art des Aufhebens zu betrachten, als ein notwendiges und wertvolles Verfahren zur Verbesserung von kohlendioxydhaltigem Wasser.

Kohlendioxydfreie Natronlauge (0·0200 norm.) stellten wir dar durch Verdünnen einer stärkeren Lösung, aus Natrium hergestellt, welches sich in einer Atmosphäre von Wasserdampf unter einer Glasglocke in einer durchlochten Nickelschale befand.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 486 (1922).

Diese Lösung wurde in einer grösseren Flasche (12 Liter) aus Pyrexglas aufgehoben, welche mit einem Hebel sowie einem Natronkalkrohr versehen war. Die Lauge wurde mit Oxalsäure 0·0200 norm. titriert.

Der Alkohol, die Lösung des Esters sowie die übrigen bei dieser Untersuchung benutzten Flüssigkeiten wurden in ausgedämpften Kolben aus Jenaglas aufbewahrt.

Die Konzentrationsbestimmung während der Verseifung.

Wir benutzten das von Ernst Cohen und Kaiser[1]) bei ihren Versuchen über die Verseifung des Äthylacetats unter Druck verwendete Verfahren.

Am Anfang der Verseifung sind nur $NaOH$ und Ester vorhanden, am Ende $NaOH$ und das Natriumsalz der Säure; während des Vorganges ein sich in seiner Zusammensetzung stets änderndes Gemenge von $NaOH$, Ester und Salz. Da es sich hier um äusserst verdünnte Lösungen handelt, ist der Einfluss des Esters (bzw. des Alkohols) auf das Leitvermögen der vorhandenen Elektrolyte zu vernachlässigen. Das zu beliebigen Zeiten gemessene Leitvermögen hängt somit nur ab von den Konzentrationen des $NaOH$ und des Salzes. Es ist somit möglich, zuvor die Abhängigkeit des Leitvermögens der Lösung von den Konzentrationen dieser Stoffe zu bestimmen, indem man Lösungen, welche bekannte Mengen derselben enthalten, auf ihr Leitvermögen untersucht und zwar in demselben Medium, in welchem die Verseifung stattfindet. Wir haben dies getan durch Bestimmung der Leitfähigkeit von Lösungen in 31 bzw. 42·5%igem Alkohol, welche in bezug auf $NaOH$ 0·01 norm. und in bezug auf das Natriumsalz 0·01 norm. waren, sowie von solchen Lösungen in diesen Medien, in denen das Verhältnis der Konzentrationen jener Elektrolyte wie 1 : 1, 3 : 1 bzw. 1 : 3 war, während stets die Summe der Konzentration 0·01 norm. betrug.

Die so gefundenen Punkte der Kurve Konzentration—Leitvermögen entsprechen somit dem Anfang und dem Ende der Verseifung, sowie den Zeitpunkten, in denen die Reaktion zur Hälfte, für ein Viertel bzw. drei Viertel fortgeschritten ist.

Diese Werte waren nicht allein bei 1 Atm. Druck, sondern auch bei jenen Drucken zu ermitteln, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen wurden, d. h. bei 500, 1000 und 1500 Atm. Druck. Bei jedem Drucke wurden somit fünf Punkte bestimmt, welche uns

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915).

die Kurve Konzentration—Leitvermögen bei diesem Drucke lieferte. Mittels dieser Messungen liess sich die Gleichung der betreffenden Kurve für jeden Druck berechnen, während bei den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt sich mittels dieser Gleichungen die Konzentration berechnen liess, welche einem gemessenen Leitvermögen bei gegebenem Drucke entsprach. Zwecks Umgehung dieser Berechnung, welche auf das Auflösen einer quadratischen Gleichung hinausgehen würde, berechneten wir den Wert des Leitvermögens bei den Konzentrationen $c = 1$ bis $c = 0$, jedesmal in Intervallen von 0·1 und ermittelten dann den genauen Wert von c durch Interpolation zwischen denjenigen Werten des Leitvermögens, zwischen welchen der gemessene Wert lag.

Arbeitsmethode.

Wir wenden uns nunmehr der Beschreibung der Arbeitsmethode zu, welche bei der Ausführung der Verseifungen sowie bei der Festlegung der Eichungskurven befolgt wurde. Da die Alkoholkonzentration der Lösungen, welche bei der Verseifung zur Verwendung kamen, so gewählt war, dass der Ester gerade in Lösung gehalten werden konnte, war es nicht möglich, das $NaOH$ und den Ester beide in 31%igem Alkohol in den betreffenden Konzentrationen zu bereiten: es wäre dann vor dem Mischen die Esterkonzentration zweimal so gross gewesen, als in diesem Alkohol-Wassergemisch möglich ist. Wir stellten also die Natronlösung ohne Alkoholzusatz dar, die Esterlösung dagegen in Alkohol solcher Konzentration, dass nach dem Verdünnen mit einem gleichen Volumen Wasser (Natronlösung) beide Stoffe in 31%igem Alkohol in 0·01 norm. Lösung vorhanden waren. Zu diesem Zwecke war der Ester in 66·27%igem Alkohol aufzulösen. Bei dem Vermischen der Lösungen tritt eine geringe Kontraktion ein, welche indes bei allen Versuchen bei dieser Alkoholkonzentration die nämliche ist. Dieselbe lässt sich berechnen aus den spezifischen Voluminis der betreffenden Alkohol-Wassergemische.

Nun ist das Flüssigkeitsvolumen, welches einer Pipette entfliesst, die für Wasser bzw. verdünnte wässerige Lösungen geeicht ist, ein anderes als beim Ausfliessen von Alkohol (Alkohol-Wassergemischen). Man hätte also für die verschiedenen zur Untersuchung gelangenden Gemische spezielle Pipetten eichen müssen. Einfacher ist es, die erforderlichen Mengen der Esterlösung zu wägen. Das spez. Gewicht einer Esterlösung ermittelten wir durch Wägen von 1 Liter der betreffenden Lösung.

Da unsere Versuchstemperatur (25°) eine höhere war als die in unseren früher[1]) beschriebenen Versuchen, ergab es sich als notwendig das Füllen des Gefässes, welches das Reaktionsgemisch enthielt, unter besonderen Fürsorgen auszuführen. Verdünnte man nämlich eine Natronlösung mit 66·27%igem Alkohol (ohne Ester) und füllte nach Umrühren das Leitfähigkeitsgefäss mit einer solchen Lösung, so traten bei Wiederholung des Versuches Änderungen im Leitvermögen von etwa 5% auf und zwar, wie sich herausstellte, infolge von Kohlendioxydaufnahme aus der Luft. Bei unseren definitiven Versuchen wurde diese Schwierigkeit folgenderweise umgangen: Man wägt 25 ccm der Esterlösung in einem Becherglase (Inhalt etwa 50 ccm) genau ab und bedeckt dasselbe mit einem Uhrglas, welches in der Mitte ein Loch hat, durch welches sich das Ausflussrohr einer Pipette in das Glas stecken lässt. Sodann setzten wir das Gläschen in einen Exsikkator, welcher bis zur halben Höhe des Becherglases mit grösseren Stücken Natron beschickt war. Der Deckel des Exsikkators wurde nur dann abgenommen, wenn man der Esterlösung aus einer Pipette die 0·02 norm. Natronlösung zuzusetzen wünschte, sowie bei den folgenden Manipulationen. Man rührt das Gemisch und taucht das Leitfähigkeitsgefäss so tief in die Lösung, bis es völlig damit bedeckt ist. Der Exsikkator wird dann sofort geschlossen. Sodann entnimmt man dem Becherglase mittels einer Pipette einige Kubikzentimeter des Reaktionsgemisches, spült damit die Elektroden des Leitfähigkeitsgefässes ab und setzt sie in das Gefäss ein. Nunmehr nimmt man das Gefäss aus der Lösung heraus, bringt dessen unteres Ende in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss und setzt das Ganze in ein Eisenkörbchen, welches man in den Thermostaten bzw. in die Kompressionsbombe einführt.

Auch bei diesen Versuchen waren für das Luftfreimachen der Lösungen dieselben Fürsorgen zu treffen, wie sie früher[2]) von uns beschrieben wurden.

Beim Festlegen der Eichungskurven des Leitvermögens als Funktion der Konzentration der Lösungen füllten wir das Leitfähigkeitsgefäss mit den betreffenden Lösungen in ganz derselben Art und Weise.

Wenn eine solche Lösung etwas länger als 1 Stunde in der Kompressionsbombe (bei 1 Atm.) verweilt hatte, war ihr Widerstand konstant geworden. Sodann wurde der Druck auf 500 Atm. erhöht; nach $1^1/_2$ Stunden führten wir die Messung bei 500 Atm. usw. aus. Nach-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 486 (1922), speziell S. 494.

dem die Bestimmungen bei 1000 und 1500 Atm. beendet waren, brachte man den Druck wieder auf 1 Atm. und überzeugte sich, dass der Widerstand derselbe war, als bei der ersten Messung bei diesem Druck.

Die betreffende Salzlösung stellten wir dar durch Neutralisieren der Lösung von *o*-Methoxyzimmtsäure mit Natronlauge. Da die Säure sich nur sehr schwierig sowohl in Wasser wie in verdünnter Lauge in Lösung bringen lässt, verfuhren wir folgenderweise: Man wägt die berechnete Säuremenge in einem Kolben aus Jenaglas ab und setzt ihr die erforderte Menge 61%igen Alkohol zu. Nachdem die Säure in Lösung gegangen ist, gibt man die berechnete Menge Natron zu und schliesslich soviel Wasser als nötig ist, um sie Säure nach dem Auflösen auf die erwünschte Konzentration zu bringen (äquivalent der benutzten Menge Natronlösung).

Es stellte sich nun heraus, dass sowohl bei 1 wie bei 1500 Atm. Druck die mittels der hergestellten Eichungskurven berechnete Reaktionskonstante beim Fortschreiten der Reaktion um ein geringes zunahm.

Nun wurde aber bisher der Tatsache noch nicht Rechnung getragen, dass die Gleichung der bimolekularen Reaktion nur dann ohne weiteres zur Verwendung kommen kann, falls die Konzentration der OH-Ionen der des Esters äquivalent ist. Dies ist nur dann der Fall, wenn das $NaOH$ (0·01 norm. in 31%igem Alkohol) völlig dissoziiert ist. In wässeriger Lösung ist dies bei dieser Konzentration gewiss nicht der Fall, so dass auch hier dieser Möglichkeit Rechnung zu tragen ist. Bringt man die Normalität der Esterlösung auf 2 · 0·00975 (statt auf 0·0200), was also darauf hinausgeht, dass man annimmt, dass das $NaOH$ zu 97·5% dissoziiert ist, so lässt sich ein Gang in der Konstante nicht mehr beobachten. Wir haben deshalb bei sämtlichen Verseifungen (in 31% Alkohol) die Esterkonzentration v o r dem Vermischen der Lösungen auf 0·0195 norm. gebracht.

Korrektionen.

Die direkt gemessenen Reaktionskonstanten, welche für die Konzentration 0·01 norm. ($NaOH$ und Ester) n a c h dem Vermischen gelten, sind nach mehreren Richtungen zu korrigieren.

Es tritt beim Vermischen der Lösungen ($NaOH$ in Wasser, Ester in 66%igem Alkohol) eine geringe Kontraktion ein.

Die Esterkonzentration und die dieser äquivalente Konzentration der OH-Ionen ist 0·0975 norm. v o r dem Vermischen der Lösungen. Diese Normalität gilt für 15° C., während die Lösungen bei 25·0° C. untersucht wurden. Hierfür ist somit eine Korrektion anzubringen.

Ferner steigt bei den Versuchen unter Druck die Konzentration der Lösungen infolge der Kompressibilität derselben. Auch dieser Einfluss ist in Rechnung zu ziehen.

Die drei zuerst genannten Korrektionen sind vom Druck unabhängig, letztere ist eine Druckfunktion.

Die Eichungskurven des Leitvermögens von Natron—Natriumsalzlösungen von 1—1500 Atm. in 31%igem Alkohol.

Wie bereits oben (S. 458) mitgeteilt wurde, bestimmten wir fünf Punkte dieser Kurven, und zwar für Lösungen, welche 0·01 norm. *NaOH*, 0·01 norm. Salz bzw. Gemische von beiden enthielten in den Verhältnissen 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3.

Die direkt gemessenen Widerstände reduzierten wir auf Leitvermögen, ohne indes die Widerstandskapazität unseres Gefässes in Rechnung zu ziehen, da die absoluten Werte des Leitvermögens hier nicht von Bedeutung sind.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 1.

Leitvermögen (100·000 : w) von *NaOH*—*Na*-Salz-Lösungen bei verschiedenen Drucken in 31%igem Äthylalkohol. Temperatur 25·00° C.

Konzentration des *NaOH*.

Druck in Atm.	0·01 norm.		0·0075 norm.		0·005 norm.		0·0025 norm.		0·0 norm.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	201·25	201·40	164·05	163·83	127·78	127·59	92·15	92·69	59·36	59·12
500	201·49	201·67	163·41	163·15	126·32	126·10	89·94	90·52	56·68	56·42
1000	201·64	201·85	162·96	162·63	125·14	124·93	88·13	88·74	54·30	54·05
1500	201·71	201·91	162·44	162·12	124·09	123·86	86·53	87·13	52·18	51·93

Für jeden Druck berechneten wir eine Gleichung, die das Leitvermögen als Funktion der Natronkonzentration darstellt. So wurde gefunden:

$$\mu_1 = 59{\cdot}12 + 131{\cdot}61c + 10{\cdot}67^4c^2;$$

$$\mu_{500} = 56{\cdot}42 + 133{\cdot}45c + 11{\cdot}79^4c^2;$$

$$\mu_{1000} = 54{\cdot}05 + 135{\cdot}71c + 12{\cdot}09c^2;$$

$$\mu_{1500} = 51{\cdot}93 + 137{\cdot}75c + 12{\cdot}23c^2.$$

Mittels dieser Gleichungen liessen sich nunmehr mehrere Werte des Leitvermögens berechnen für Konzentrationen zwischen $c = 1$ und $c = 0$. Diese Werte wurden dann benutzt, um aus den zu verschiedenen Zeiten während der Verseifung gemessenen Widerständen die zu diesen Zeiten gehörigen Konzentrationen zu finden.

Der Verseifungsvorgang.

Für die Methodik der Geschwindigkeitsmessungen unter Druck sei auf die Abhandlung von Ernst Cohen und Kaiser[1]) hingewiesen. Für die Berechnung der Konstanten siehe man unsere frühere Abhandlung[2]) über diesen Gegenstand.

Die erste Messung wurde ausgeführt etwa $1^1/_2$ Stunden, nachdem das Reaktionsgemisch unter Druck gebracht war. In dem Falle, wo die Reaktion am schnellsten verlief (bei 1500 Atm. Druck), betrug dann die Konzentration des Natrons etwa 65 % von der Anfangskonzentration. Jede ganze bzw. halbe Stunde wurde eine Messung ausgeführt; im Zusammenhang mit dem befolgten Rechnungsverfahren wiederholte man sie eine gerade Anzahl Male. Die zuletzt gemessene Konzentration betrug meist 30 bis 40 % von der Anfangskonzentration.

A. Messungen in 31 %igem Alkohol.

Zur Orientierung sei hier das Zahlenmaterial für einen der Versuche etwas ausführlicher mitgeteilt.

20. 10. 1922. Verseifung bei 1500 Atm. Temp. 25° C. 31 % Alkohol. Anfangskonzentration 0·01 norm. $NaOH$ und 0·00975 norm. Ester. Von den direkt gemessenen Widerständen wurde stets 0·35 Ω für die Zuleitungen in Abzug gebracht. Die Beobachtung von 10·45 Uhr und 4·45 Uhr wurden nicht bei der Berechnung verwendet (Tabelle 2).

Die Werte der sechsten Kolumne sind mittels der Normalgleichungen berechnet, welche aus den in der fünften Kolumne verzeichneten Zahlen abgeleitet wurden. Die Differenz zwischen je zwei Zahlen der siebenten Kolumne ist gleich k, entsprechend der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t_n - t_{n-1}} \left(\frac{1}{c_n} - \frac{1}{c_{n-1}} \right).$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 481 (1923).

Tabelle 2.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 1500 Atm. und 25·00° C. in 31 % igem Alkohol.

Zeit	Widerstand w	$\frac{100\,000}{w}$	Konz. × 10³	$\frac{100}{\text{Konz.}}$ (gef.)	$\frac{100}{\text{Konz.}}$ (ber.)	ber. — gef. in ‰
10·45 Uhr	654·56	152·77	6·899	14495	14465	— 2·0
11·15 „	697·79	143·31	6·283	15916	15903	— 0·8
11·45 „	738·80	135·35	5·761	17358	17342	— 0·9
12·15 „	776·19	128·83	5·380	18762	18770	+ 0·4
12·45 „	811·97	123·16	4·953	20190	20209	+ 1·0
1·15 „	845·82	118·23	4·622	21636	21647	+ 0·5
1·45 „	878·35	113·85	4·329	23000	23086	— 0·6
2·15 „	907·01	110·25	4·086	24474	24524	+ 2·0
2·45 „	936·46	106·79	3·851	25968	25963	— 0·2
3·15 „	962·36	103·91	3·654	27367	27401	+ 1·3
3·45 „	988·24	101·19	3·468	28835	28840	+ 0·2
4·15 „	1013·66	98·65	3·296	30339	30279	— 2·0
4·45 „	1034·86	96·63	3·157	31676	31717	+ 1·3

Die Konstante, Differenz zwischen je zwei Zahlen der sechsten Kolumne, ist hier 14·38 (Zeiteinheit ½ Stunde) oder 28·77, falls man als Zeiteinheit 1 Stunde wählt. Die nötigen Korrektionen werden wir erst später anbringen.

Die Ergebnisse der stets in derselben Weise ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Drucken in 31 % igem Alkohol sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.

Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken und 25·00° C. in 31 % igem Alkohol.

Druck in Atm.	$k_{\text{gef.}}$		k_{mittel} [1]	$k_{\text{ber.}}$
1	11·67	11·53	11·59	$11{\cdot}59^{5}$
500	16·03	16·04	16·04	$16{\cdot}02^{5}$
1000	21·82	21·54	21·68	$21{\cdot}69^{5}$
1500	28·77	28·42	28·60	$28{\cdot}59^{5}$

Die in der letzten Kolumne verzeichneten Konstanten sind berechnet nach der Gleichung:

$$k_p = 11{\cdot}59^{5} + 3{\cdot}814\,p + 0{\cdot}6175\,p^2.$$

[1] Hier ist der erste Wert auf 0 Atm. reduziert.

Als Einheit des Druckes sind hier 500 Atm. gewählt. Diese Gleichung zeigt sehr deutlich die starke Zunahme des Druckkoeffizienten mit dem Druck. Sie liefert die Beziehung:

$$\frac{dk}{dp} = 3{\cdot}814 + 1{\cdot}235 p,$$

so dass der Druckkoeffizient bei 0 Atm. sich zu 3·814, bei 1500 Atm. zu 7·52 ergibt, also fast zweimal so gross ist wie bei 0 Atm. Druck.

Bringen wir die Korrektion an, welche die Kompressibilität des Reaktionsgemisches erfordert, so ist zu beachten, dass wir, da es sich um äusserst verdünnte Lösungen handelt, diejenige des reinen Mediums dafür in Rechnung bringen dürfen.

Die Kompressibilitäten verschiedener Alkohol-Wassergemische bei 25·00° C. haben wir in unserer vorangehenden Abhandlung gegeben. Dort wurden für die mittleren Kompressibilitäten von 31%igem Alkohol die nachstehend verzeichneten Werte gefunden.

Tabelle 4.

Mittlere Kompressibilität von 31%igem Alkohol bei 25·00° C.

Druck in Atm.	Mittlere Kompressibilität $\times 10^6$
0	42·5
0—500	40·0
0—1000	37·6
0—1500	35·1

Diese Kompressibilitäten gelten somit für das Druckintervall 0—500, 0—1000, 0—1500 Atm. Multiplizieren wir diese Werte mit dem zugehörigen Druck, so liefern sie die Volumänderung, welche die Volumeinheit erfährt.

Das Volumen (V') beim Druck p lässt sich somit aus demjenigen (V_0) bei gewöhnlichem Druck berechnen nach der Gleichung:

$$V' = V_0 (1 - \beta \Delta p).$$

Zwischen den zugehörigen Konzentrationen c' bzw. c besteht folgende Beziehung:

$$c' = \frac{c}{1 - \beta \Delta p}.$$

Nennen wir k' die für die Kompressibilität korrigierte Konstante, k die unkorrigierte, so ist:

$$k' = k(1 - \beta \Delta p).$$

Die Tabelle 5 enthält eine Zusammenstellung der korrigierten Reaktionskonstanten.

Tabelle 5.

Druck in Atm.	k (gef.)	$\beta\Delta p$	k'	k' (ber.)
0	11·59	—	11·59	11·59⁵
500	16·04	$20·0 \cdot 10^{-3}$	15·72	15·70
1000	21·68	$37·6 \cdot 10^{-3}$	20·86	20·87⁵
1500	28·60	$52·6 \cdot 10^{-3}$	27·10	27·09⁵

Die berechneten Werte von k' ergeben sich aus der Gleichung

$$k' = 11·59^5 + 3·585p + 0·527p^2, \tag{1}$$

in welcher $p = 500$ Atm. als Einheit gewählt ist. Schliesslich können wir auch die geringen Korrektionen anbringen, welche für sämtliche Drucke denselben Wert haben und die nur auf den absoluten Wert der Konstante Einfluss haben.

Es sind dies die Korrektionen, welche sich auf den Dissoziationsgrad des Natrons, auf die Kontraktion beim Vermischen der Esterlösung (66%iger Alkohol) mit der des Natrons beziehen, sowie auf die Tatsache, dass die gegebenen Normalitäten für 15° gelten, während die Versuche bei 25° ausgeführt wurden. Der Dissoziationsgrad, welchen wir aus der Äquivalenz des Esters mit dem Natron ableiten, ist auf etwa 97·5% zu setzen. Ferner ergibt die Berechnung, dass 100 ccm 66%iger Alkohol und 100 ccm Wasser beim Mischen bei 15° ein Volumen von 196·8 ccm, bei 25° dagegen 198·1 ccm liefern.

Der erstgenannten Tatsache entspricht somit eine Konzentrationsabnahme von 2·5%, den beiden anderen eine Zunahme von 1%, zusammen also eine Abnahme der Konzentration von 1·5%. Die Konstanten erfahren somit alle eine Zunahme von 1·5%, so dass die Gleichung (1) führt zu:

$$k'' = 11·76 + 3·639p + 0·535p^2.$$

B. Messungen in 42·5%igem Alkohol.

Zwecks Beantwortung der Frage, ob eine geringe Änderung in der Zusammensetzung des Reaktionsmediums Einfluss übt auf den Wert des Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, haben wir ganz analoge Versuche mit 42·5%igem Alkohol ausgeführt.

Der Ester wurde in 94·5 %igem Alkohol aufgelöst; hieraus entsteht nach dem Vermischen mit einem gleichen Volumen Wasser 42·5 %iger Alkohol.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen, welche wir an 31 %igem Alkohol gemacht hatten, trat hier ein Gang in der Konstante nicht ein, wenn die Geschwindigkeit in einem Gemisch von gleichen Voluminis 0·02 norm. Ester- und *NaOH*-Lösung bestimmt wurde. Dementsprechend wurde bei diesen Versuchen eine Änderung in der Konzentration der Esterlösung nicht vorgenommen.

Die Eichungskurven wurden ganz in derselben Weise wie bei den Versuchen in 31 %igem Alkohol erhalten.

Die Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

Leitvermögen (100·000 : *w*) von *NaOH—Na*-Salzlösungen bei verschiedenen Drucken in 42·5 %igem Äthylalkohol. Temperatur 25·00° C. Konzentration des *NaOH*.

Druck in Atm.	0·01 norm.		0·0075 norm.		0·005 norm.		0·0025 norm.		0·0 norm.	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	159·96	160·33	132·00	131·22	103·50	103·55	76·08	77·30	52·85	52·48
500	157·00	157·34	128·62	127·95	100·09	100·02	72·75	73·56	48·98	48·56
1000	153·71	154·12	125·57	124·74	96·81	96·79	69·41	70·26	45·56	45·15
1500	151·01	151·38	122·65	121·92	93·90	93·90	66·61	67·33	42·57	42·21

Für jeden Druck wurde aus den fünf Beobachtungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung abgeleitet, die die Konzentration als Funktion des Leitvermögens darstellt. So wurde gefunden:

$$1\ \text{Atm.}:\ \mu_1 = 52{\cdot}48 + 96{\cdot}39c + 11{\cdot}46c^2;$$

$$500\ \text{Atm.}:\ \mu_{500} = 48{\cdot}56 + 97{\cdot}08c + 11{\cdot}70^3c^2;$$

$$1000\ \text{Atm.}:\ \mu_{1000} = 45{\cdot}15 + 97{\cdot}59c + 11{\cdot}38c^2;$$

$$1500\ \text{Atm.}:\ \mu_{1500} = 42{\cdot}21 + 97{\cdot}60c + 11{\cdot}56^6c^2.$$

Mittels dieser Gleichungen wurden für Werte von c zwischen $c = 0$ und $c = 1$ in Distanzen von 0·1 die zugehörigen Werte des Leitvermögens berechnet, so dass die bei den Geschwindigkeitsmessungen gefundenen Werte des Leitvermögens uns durch Interpolation die entsprechenden Konzentrationen lieferten.

Was nun die Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit selbst betrifft, so sei bemerkt, dass es in diesem alkoholreicheren Medium schwieriger war gute Übereinstimmung in Doppelversuchen zu erzielen. Speziell bei Atmosphärendruck machte sich das Freikommen von gelöster Luft in störender Weise bemerkbar, wenn das Vermischen der 0·02 norm. $NaOH$-Lösung mit der alkoholischen Esterlösung stattgefunden hatte. Wir machten diese Störung schliesslich unschädlich, indem wir das Leitfähigkeitsgefäss zunächst während einiger Zeit umgekehrt aufstellten, so dass sich später während des Versuches eine Luftblase nicht mehr an der Elektrode bilden konnte. Solche Blasen führten eine Kapazitätsänderung des Gefässes herbei und damit einen Fehler in der Widerstandsbestimmung.

Tabelle 7 enthält die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Drucken.

Tabelle 7.

Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken und 25·00° C. in 42·5 %igem Alkohol.

Druck in Atm.	$k_{gef.}$				k_{mittel}	$k_{ber.}$
1	6·64		6·64	6·70	6·65⁵	6·62
500	8·91		8·88	8·93	8·91	8·99
1000	11·89		11·95	11·87	11·90⁵	11·82
1500	15·00	15·26	15·04	15·06	15·09	15·12

Die in der letzten Kolumne verzeichneten Konstanten sind berechnet nach der Gleichung:

$$k_p = 6{\cdot}62^3 + 2{\cdot}137\,p + 0{\cdot}23\,p^2,$$

welche nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den gefundenen Konstanten berechnet wurde. Als Einheit des Druckes ist $p = 500$ Atm. gewählt. Die Gleichung ergibt:

$$\frac{dk}{dp} = 2{\cdot}137 + 0{\cdot}46\,p.$$

Der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit steigt hier also bei Druckänderung viel weniger als im Falle des 31 %igen Alkohols (vgl. S. 464). Es handelt sich nun wiederum darum, die Geschwindigkeitskonstanten in der früher besprochenen Weise zu korrigieren (vgl. S. 465 u. 466). Zunächst entnehmen wir unserer vorangehenden Abhandlung die Kompressibilitätswerte des 42·5 %igen Alkohols bei verschiedenen Drucken, welche in Tabelle 8 nochmals zusammengestellt sind.

Tabelle 8.

Mittlere Kompressibilität des 42·5%igen Alkohols bei 25·00° C.

Druck in Atm.	Mittlere Kompressibilität $\times 10^6$
0	46·2
0—500	44·3
0—1000	41·0
0—1500	37·9

Tabelle 9 enthält die (für die Kompressibilität) korrigierten Reaktionskonstanten.

Tabelle 9.

Geschwindigkeitskonstanten nach Korrektion für die Kompressibilität.

Druck in Atm.	k (gef.)	$\beta \Delta p$	k'	k' (ber.)
0	6·65	—	6·65	6·62⁵
500	8·91	$22·0 \cdot 10^{-3}$	8·71	8·79
1000	11·91	$41·0 \cdot 10^{-3}$	11·42	11·34
1500	15·09	$56·8 \cdot 10^{-3}$	14·23	14·26

Die Werte von k' in der letzten Kolumne wurden berechnet nach der Gleichung:

$$k' = 6·62^5 + 1·982 p + 0·187^5 p^2$$

(als Druckeinheit ist hier $p = 500$ gewählt).

Was nun die weiteren Korrektionen betrifft, so ist darüber folgendes zu bemerken: Beim Mischen von 100 ccm 94·5%igen Alkohols mit 100 ccm Wasser ist das resultierende Volumen der Lösung 192·9 ccm bei 15°, welches bei 25° C. 194·4 ccm beträgt.

In diesem Falle war es nicht nötig, die Konzentration des Esters herabzusetzen, um Äquivalenz zwischen dieser und der Konzentration der OH-Ionen zu erzielen. Diese Korrektion fällt hier also fort. Die Konzentrationen sind also tatsächlich um ein geringes grösser als bei der Berechnung vorausgesetzt wurde und die Konstanten im selben Verhältnis (194·4 : 200) kleiner.

Schliesslich ist somit die definitive Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante als Druckfunktion:

$$k'' = 6·44 + 1·927 p + 0·182^3 p^2.$$

Vergleichen wir nunmehr die beiden Ausdrücke, welche für 31 bzw. 42·5%igen Alkohol die Verseifungsgeschwindigkeit als Funktion des Druckes darstellen, miteinander:

$$k_{31\%} = 11.76 + 3.639\,p + 0.535\,p^2$$

und

$$k_{42.5\%} = 6.44 + 1.927\,p + 0.182^3 p^2,$$

so finden wir, dass:

bei 1 Atm. Druck die Reaktion in 31%igem Alkohol 1.83 mal so schnell verläuft als in 42.5%igem;

dass sie bei 1500 Atm. Druck in 31%igem 2.34 mal so schnell vor sich geht als bei 1 Atm. Druck;

dass sie bei 1500 Atm. Druck in 42.5%igem Alkohol 2.15 mal so schnell verläuft als bei 1 Atm. und bei 1500 Atm. in 31%igem Alkohol 1.99 mal so schnell als bei 42.5%igem bei demselben Druck.

Nimmt man ihn über ein grösseres Intervall (0—1500 Atm.), so ist also der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit in 31%igem Alkohol etwa 10% grösser als in 42.5%igem. Ein besserer Überblick über die Verhältnisse lässt sich erhalten, falls man den Druckkoeffizienten nicht in einem grösseren Intervall betrachtet, sondern bei einem bestimmten Druck.

Es wurde ja (S. 465) bereits darauf hingewiesen, dass beim 31%igen Alkohol der Druckkoeffizient bei 1500 Atm. fast zweimal so gross ist wie bei 1 Atm. Druck. Die für 42.5%igen Alkohol geltende Gleichung zeigt ohne weiteres, dass hier diese starke Zunahme nicht vorhanden ist. Zwecks bequemeren Vergleiches der prozentuellen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Änderung des Druckes in beiden Medien multiplizieren wir unsere Gleichung, welche sich auf den 42.5%igen Alkohol bezieht, mit dem Verhältnis $\frac{11.76}{6.44}$, so dass die Werte für 0 Atm. Druck einander gleich werden. Dann ist:

$$k_{31\%} = 11.76 + 3.639\,p + 0.535\,p^2$$

und

$$k_{42.5\%} = 11.76 + 3.519\,p + 0.333\,p^2.$$

Die geringe Differenz zwischen den Koeffizienten von p in beiden Gleichungen weist darauf hin, dass die relative Änderung des Druckkoeffizienten in beiden Medien bei 0 Atm. Druck nur etwa 3% beträgt, bei 1500 Atm. dagegen etwa 22% infolge der grossen Differenz zwischen den Koeffizienten von p^2.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass im Gegensatz zu der Änderung, welche andere Faktoren unter dem Einfluss des Druckes erfahren (Leitvermögen, Kompressibilität), wo also der zweite Differentialquotient negativ ist (d. h. dass der Druckeinfluss bei zunehmendem Drucke abnimmt), hier eine so starke Zunahme dieses Einflusses auftritt.

Zusammenfassung.

Es wurde bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natron (0·01 norm.) und *o*-Methoxyzimmtsäureäthylester (0·01 norm.) in 31 bzw. 42·5 gewichtsprozentigem Äthylalkohol festgestellt. Die Geschwindigkeit nimmt in beiden Medien sehr bedeutend zu, wenn der Druck erhöht wird. Die Konstante ist bei 1500 Atm. Druck 2·34 bzw. 2·15 mal so gross wie bei 1 Atm. Druck. Speziell in 31 gewichtsprozentigem Äthylalkohol nimmt der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit sehr bedeutend mit dem Drucke zu.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
April 1923.

Bemerkung

zu den Abhandlungen von R. Lorenz und A. Landé:

„Über eine einfache Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte[1]“.

Von

C. Drucker.

(Eingegangen am 17. 5. 23.)

In den beiden Abhandlungen wird behauptet, dass für starke Elektrolyte eine Beziehung

$$\frac{1-x}{1-y} = a = \text{const.} \tag{1}$$

bestehe, nach welcher a für jeden vorgegebenen Elektrolyten einen konstanten charakteristischen Wert haben und mit deren Hilfe, wie des weiteren dargetan wird, die Berechnung unbekannter Leitfähigkeitsgrenzwerte möglich sein soll.

x und y sind definiert durch die molaren Beweglichkeiten u des Kations, v des Anions, und deren Grenzwerte u_0 und v_0 nach

$$x = \frac{u}{u_0}, \qquad y = \frac{v}{v_0}\,. \tag{2}$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 59 (1922); **126**, 279 (1923). — Ich hatte Ende März eine gegen diese Abhandlungen gerichtete kurze Notiz sachlich gleichen Inhalts der Redaktion der Zeitschr. f. anorg. Chemie eingereicht, erhielt diese aber Mitte Mai als abgelehnt zurück, mit der Bemerkung, dass sie „eine mathematische Tatsache betreffe, über die nicht gestritten werden könne“.

Einer derartigen Begründung gegenüber bin ich gezwungen, die bei der Einfachheit der Sachlage ursprünglich sehr kurz gefasste Widerlegung etwas ausführlicher zu gestalten und experimentelle Daten anzuführen.

Die Beziehung (1) kann aber keine individuell charakteristische Konstante für einen beliebigen Elektrolyten liefern, denn das widerstreitet den Tatsachen, wie sich nach Umformung leicht ergibt.

Mittels Einführung der Überführungszahl n des Kations sowie der Molarleitfähigkeit μ bei der jeweiligen Konzentration C (Mol/Liter) erhält man

$$u = n(u + v) = n\mu, \quad v = (1 - n)(u + v) - (1 - n)\mu, \tag{3}$$

demnach sind x und y nichts anderes als

$$x = \frac{n}{n_0}\,\frac{\mu}{\mu_0}, \quad y = \frac{1 - n}{1 - n_0}\,\frac{\mu}{\mu_0}, \tag{4}$$

wenn n_0 und μ_0 die Grenzwerte für $C = 0$ darstellen. Es folgt also:

$$a = \frac{1 - \dfrac{n}{n_0} \cdot \dfrac{\mu}{\mu_0}}{1 - \dfrac{1 - n}{1 - n_0} \cdot \dfrac{\mu}{\mu_0}}. \tag{1a}$$

μ hängt von der Konzentration ab, dagegen ist n nach allem, was man bisher weiss, wenigstens für die von Lorenz und Landé als Fundamentalstoffe benutzten Salze KCl und $NaCl$ schon in der Konzentration $C = 0{\cdot}01$ praktisch nicht mehr veränderlich. So fand bei 18° Bogdan an KCl von $C = 0{\cdot}03$ an abwärts keine nachweisbare Veränderlichkeit von n, desgleichen J. Hertz von $C = 0{\cdot}2$ an, an $NaCl$ beobachtete Bogdan das gleiche von $C = 0{\cdot}03$ an, Schulz von $C = 0{\cdot}12$ an.

Daraus folgt, dass n sich weit schneller seinem Grenzwerte nähert als μ und dass bereits bei endlichen Konzentrationen $n = n_0$ wird, soweit überhaupt bis jetzt die Versuchsgenauigkeit Schlüsse zu ziehen erlaubt. Aus $n = n_0$ und $\mu < \mu_0$ ergibt sich aber sofort $a = 1$.

Wenn wir nun annehmen, dass oberhalb $C = 0{\cdot}01$ die Überführungszahl merklich vom Grenzwerte abweicht[1]), so liegt gar kein Grund dafür vor, dass a einen von 1 abweichenden konstanten Wert annimmt. Es ist denn in der Tat auch — entgegen der Behauptung der Herren Lorenz und Landé — keineswegs konstant, sondern sehr deutlich variabel. Als erstes Beispiel diene das Chlornatrium.

Wir benutzen die Leitfähigkeitswerte bei 18° von Kohlrausch; die Zahlen für n sind, so genau das überhaupt geht, nach Bogdan,

[1]) Dabei lassen wir noch die sehr wesentliche Frage ausser Betracht, ob wir dann überhaupt noch annehmen dürfen, dass nur $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl' usw. vorhanden sind und nicht neue Ionen auftreten. Solche sind schon mehrfach nachgewiesen.

Schulz und Hopfgartner interpoliert; unter a' sind die von Lorenz und Landé mitgeteilten Zahlen beigefügt; n_0 ist gleich 0·396, $\mu_0 = 109{\cdot}0$ gesetzt, wie Lorenz und Landé nach Kohlrausch annehmen, obwohl dieser Wert bestimmt viel zu gross ist.

Tabelle 1.

C	μ	n	a	a'
0·02	99·6	0·395	1·0	1·37
0·05	95·7	0·394	1·06	1·35
0·1	92·0	0·392	1·09	1·41
0·2	87·7	0·388	1·15	1·45
0·5	80·9	0·377	1·26	1·47
1·0	74·3	0·362	1·34	1·68

Der Gang ist unverkennbar, selbst bei a', und gleiches findet man für andere Salze.

Von KCl als Beispiel sehen wir ab, denn dieses zeigt noch erheblich oberhalb $C = 0{\cdot}01$ praktisch keine Differenz von n und n_0, woraus ohne weiteres $a = 1$ folgt; in höheren Konzentrationen (oberhalb $C = 0{\cdot}1$) scheint zwar n zu variieren, aber die vorhandenen Zahlen sind viel zu wenig genau.

Dagegen eignet sich Lithiumchlorid gut zur Berechnung, weil n schon in hohen Verdünnungen variabel ist. Wir interpolieren es nach Goldhaber; μ ist nach Kohlrausch angenommen mit $\mu_0 = 98{\cdot}9$, obwohl auch dies jedenfalls, wie bekanntlich alle von Kohlrausch extrapolierten Grenzwerte, zu gross ist.

Tabelle 2.
$LiCl$.

C	μ	n	a
0	98·9	0·331	—
0·001	96·5	0·331	1·0
0·002	95·6	0·331	1·0
0·005	93·9	0·330	1·0
0·01	92·1	0·329	1·1
0·02	89·9	0·326	$1{\cdot}2_3$
0·05	86·1	0·322	$1{\cdot}2_8$
0·1	82·4	0·314	$1{\cdot}4_3$
0·2	77·9	0·302	$1{\cdot}5_7$

Tabelle 3.
$AgNO_3$.

C	μ	n	a
0	115·8	0·470	—
0·001	113·2	0·470	1·0
0·002	112·1	0·470	1·0
0·005	110·0	0·470	1·0
0·01	107·8	0·470	$1{\cdot}0_0$
0·02	104·8	0·471	0·97
0·05	99·5	0·472	0·95
0·1	94·3	0·473	0·95
0·2	88·6	0·476	0·93
0·5	77·5	0·485	0·88
1·0	67·6	0·506	0·81

In Tabelle 3 ist noch Silbernitrat berechnet, ebenfalls mit μ nach Kohlrausch, n interpoliert nach Berliner, Hittorf, Loeb und

Nernst. Hier sinkt a von 1 an, weil im Gegensatz zu den anderen Beispielen n von $C = 0$ an zunimmt.

Demnach steht die Behauptung von Lorenz und Landé, a sei eine Stoffkonstante, in Widerspruch mit den Tatsachen; a drückt vielmehr in seinem Gange wesentlich die angenommene Veränderlichkeit der Überführungszahl aus. Das vorgeschlagene neue Extrapolationsverfahren ist also nicht anwendbar, zumal da der Gang der Überführungszahl bei jedem Elektrolyten individuell sein kann und in der Tat auch ist.

Dieser Fehlschluss konnte nur dadurch zustande kommen, dass willkürlicherweise eine Veränderlichkeit der Überführungszahl in Konzentrationsgebieten angenommen wurde, wo das Experiment innerhalb der Versuchsgenauigkeit praktische Konstanz ergeben hat. Ferner werden die Ausdrücke $1 - x$ und $1 - y$ bei hohen Verdünnungen natürlich sehr klein, mithin muss dort eine grosse Fehlerwirkung auf das so berechnete a auftreten, und weil die dadurch verursachten Schwankungen von a sehr gross sind, wie der Vergleich von a und a' in Tabelle 1 sofort zeigt[1]), so haben die Herren Lorenz und Landé sich dadurch täuschen lassen und geglaubt, dass ein Gang von a nicht erkennbar sei.

Wenn endlich die Herren Lorenz und Landé eine theoretische Begründung ihrer Formel aus der Theorie von P. Hertz ableiten, so muss, abgesehen davon, dass deren quantitative Bestätigung durch das Experiment bisher nicht erbracht ist, darauf hingewiesen werden, dass, wie Hertz selbst angibt, sie in ihrer jetzigen Form nur für sehr verdünnte Lösungen gelten soll. Dort aber ist die Überführungszahl eben praktisch konstant, und wenn sie nach der Hertzschen Theorie wirklich stark veränderlich sein sollte, so widerspräche diese den Tatsachen.

[1]) Würde z. B., bei $C = 0{\cdot}02$, $n = 0{\cdot}394$ statt $0{\cdot}395$ angenommen, was innerhalb der Fehlergrenze liegt, so ergäbe das $a = 1{\cdot}12$ statt $a = 1{\cdot}0$.

Bücherschau.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 202. Archimedes: Kugel und Zylinder (Übersetzer A. Czwalina-Allenstein.) 80 Seiten. 1922. Grundpreis 1.50. — Nr. 208. Pierre de Fermat: Einführung in die ebenen und körperlichen Örter (Übersetzer H. Wieleitner). 22 Seiten. 1923. Grundpreis —.60. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Auf Archimedes' Grabmal waren — seinem eigenen Wunsche entsprechend — eine Kugel und der einschliessende Zylinder eingemeisselt. Solchen Wert mass er selber seinem Satze vom Volumenverhältnis dieser beiden Figuren zu! Heute sieht man die geschichtliche Bedeutung seiner Abhandlungen „Über Kugel und Zylinder" mehr in den hier zum ersten Male durchgeführten Integrationen gekrümmter Flächen. Für den Leser sind jetzt die einzelnen Sätze weniger lehrreich, als die Feinheit und Strenge der Beweisführung. Wer die langen und schwierigen Konvergenzbetrachtungen der heutigen Mathematiker als selbstgeschaffene Leiden unpraktischer Köpfe bei Seite schieben möchte, um seine Beweise aus der Anschauung zu entnehmen, oder gar sein Gewissen durch ganz wertlose Scheinbeweise zu beruhigen, der möge hier nachlesen, wie streng Archimedes — ein „angewandter" Mathematiker mit grösstem technischem Geschick! — seine Infinitesimalbetrachtungen durchführte, obgleich ihm die bequemen Methoden der formalen Differential- und Integralrechnung fehlten. Wir können stolz auf die Entwicklung der Mathematik in den letzten 200 Jahren sein; die Lektüre des Archimedes mahnt trotzdem zur Bescheidenheit. Wie eng die neuzeitliche Mathematik sich der hellenischen anschliesst, zeigt die im Titel genannte Schrift von Fermat. Neben der „Geometrie" von Descartes und dem „Vorentwurf" von Desargues steht sie als dritter bedeutsamer, aber vorsichtiger Versuch über den Gedankenkreis der antiken Geometrie hinauszukommen. Sie behandelt die Kegelschnitte als geometrische Örter mit Hilfe einer Art von Koordinatensystem. Gewiss erkannte der grosse Zahlentheoretiker Fermat die ungeheure Bedeutung einer Einführung algebraischer Methoden in die Geometrie. Durch algebraische Überlegungen kommt er z. B. zu der Überzeugung von der Unmöglichkeit gewisser Konstruktionsaufgaben. Aber noch wagt er es nicht geometrische Spekulation durch Rechnung mit Zahlengrössen zu ersetzen.

Wer Ehrfurcht hat vor den grossen Meistern der Vergangenheit, wird dankbar anerkennen, dass die beiden Übersetzer der Versuchung widerstanden haben, eigene Konjekturen und Mutmassungen beizufügen, sondern sich auf einige den Lesern erwünschte Hinweise und Erläuterungen beschränkten. Die kurze, leicht verständliche Inhaltsangabe von Fermats „Anhang" verdient besonders erwähnt zu werden. *F. L.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Ausgegeben am 2. September [illegible]
Printed in Germany